Aufbau eines Feldionisations-Massenspektrometers und Untersuchungen über die Systeme W/H_2O, Ir/H_2O und Pt/H_2O

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Werner Schmidt

aus Gleiwitz

1962

Druck:

Ernst - Reuter - Gesellschaft
der Förderer und Freunde der Freien Universität e.V.

Dissertationen - Druckstelle

Berlin-Dahlem, Garystr. 45, Tel.: 76 52 61, App. 668

Aufbau eines Feldionisations-Massenspektrometers und Untersuchungen über die Systeme W/H_2O, Ir/H_2O und Pt/H_2O

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Werner Schmidt

aus Gleiwitz

1. Referent: Prof. Dr. I. N. Stranski

2. Referent: Prof. Dr. H. Lassen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 6. 1962

Tag der Promotion: 25. Juli 1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 1
1. Übersicht zur Feldemission positiver Ionen und Entwicklung der Feldionisations-Massenspektrometrie 1
2. Bisherige Untersuchungen und Anwendungen. . . 2
3. Problemstellung 5

II. Beschreibung des Feldionisations-Massenspektrometers 7
1. Übersicht zur Gesamtapparatur 7
2. Feldemissions-Ionenquelle 9
3. Ionennachweissystem 15
4. Auflösungsvermögen. 20

III. Versuchsdurchführung 22
1. Bestimmung des Spitzenradius und der Scheitelfeldstärke. 22
2. Herstellung der H_2O-Proben und Gaseinlaß. . . 23
3. Druckmessung in der Ionenquelle 25
4. Durchführung der Messungen. 28

IV. Meßergebnisse und Diskussion 31
1. Messungen des Gesamtionenstroms bei den Systemen W/H_2O und Pt/H_2O 31
2. Das FE-Massenspektrum beim System W/H_2O . . . 36
3. Das FE-Massenspektrum bei den Systemen Pt/H_2O und Ir/H_2O 46
4. Deutung für den Verlauf des Gesamtionenstromes in Abhängigkeit von der Feldstärke. 55
5. Nachweis negativer Ionen und Diskussion des Bildungsmechanismus der H_3O^+-Ionen. 66

V. Zusammenfassung. 70

VI. Literaturverzeichnis 72

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548014_0070

I. Einleitung

1. Überblick zur Feldemission positiver Ionen und Entwicklung der Feldionisations-Massenspektrometrie

Wie zuerst E.W. Müller [1,2,3] gezeigt hat, werden an positiv geladenen Metallspitzen, wie sie in Feldelektronenmikroskopen verwendet werden, unter dem Einfluss hoher elektrischer Felder positive Ionen gebildet. Es lassen sich zwei verschiedene Arten der Emission unterscheiden: Erstens die Feldionenemission, die unmittelbar von der Metalloberfläche ausgeht und zweitens die Feldionenemission, bei der die Ionisierungszone einige Å vor der Metalloberfläche liegt.

Bei dem von einer Metalloberfläche ausgehenden Ionenstrom handelt es sich entweder um den Abbau von Adsorptionsschichten (Felddesorption) [36] oder um den Abbau von Bausteinen der Metalloberfläche selbst (Feldverdampfung) [37,38]. Liegt bei der Adsorption kovalente Bindung vor, so erfolgt bei entsprechend hoher Feldstärke zunächst vollständige oder teilweise gewöhnliche Desorption und nachfolgend Ionisierung durch Tunneleffekt; liegt dagegen teilweise Ionenbindung vor, so erfolgt direkte Ionenverdampfung [4]. Der bei der Felddesorption bzw. Feldverdampfung auftretende Ionenstrom ist meist sehr klein ($\simeq 10^{-14}$ - 10^{-13}A) und kann oftmals auch nur kurzzeitig aufrechterhalten werden.

Die Feldionenemission, die im Abstand von einigen Å von der Metalloberfläche erfolgt (Feldionisation), tritt auf, wenn ein Feldemissionsmikroskop bei positiv gepolter Spitze und einer Gasfüllung, wie z.B. Edelgase, H_2, N_2 u.a, bei Drucken bis zu einigen 10^{-3} Torr betrieben wird [10] (Prinzip des Feldionenmikroskops [5]). Die der Spitze sich nähernden Gasatome bzw. Gasmoleküle werden dicht vor der Metalloberfläche oder nach der Reflektion beim Rückflug durch Tunneleffekt ionisiert. Auf diese Weise kommt ein kontinuierlicher, relativ grosser Ionenstrom ($\simeq 10^{-9}$ bis 10^{-8}A) zustande. In speziellen Fällen kann die Feldionisation auch innerhalb einer auf der Emissionsspitze gebildeten, mehr als monoatomaren Adsorp-

tionsschicht erfolgen, wobei die erzeugten Ionen durch Felddesorption aus der Schicht entfernt werden. Es tritt hierbei ebenfalls ein kontinuierlicher Ionenstrom von der Grössenordnung 10^{-9} bis 10^{-8}A auf, da die Adsorptionsschicht laufend durch auftreffende Teilchen ergänzt wird. Diese Art der Ionenemission lag bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen vor.

Der Gedanke, die an einer Emissionsspitze gebildeten Ionen massenspektrometrisch zu untersuchen, ist etwa gleichzeitig und unabhängig voneinander an drei Stellen entstanden (Inghram u. Gomer [6], Drechsler [9], E.W. Müller [10]).

Inghram u. Gomer [6-8] führten die ersten massenspektrometrischen Untersuchungen durch. Sie verwendeten dabei eine sehr einfache, praktisch dem Feldionenmikroskop gleichende Ionenquelle in einem 60°-Sektorfeld-Instrument. Von E.W. Müller [10] wurde in einem vereinfachten Massenspektrometer zur Intensitätssteigerung eine elektrostatische Linse innerhalb des Ionenquellensystems benutzt. H.D. Beckey [11-15] hat eine verbesserte Ionenquelle entwickelt und bei seinen Untersuchungen wesentliche neue Ergebnisse erhalten.

2. Bisherige Untersuchungen und Anwendungen

Um einen Überblick über die Art der Feldemissions-Massenspektren (abgek. FE-Massenspektren) zu geben, soll im folgenden auf die bisherigen Ergebnisse kurz eingegangen werden. Bei diesen Untersuchungen wurde nur Wolfram als Spitzenmaterial verwendet.

Inghram und Gomer [8] haben die FE-Massenspektren von H_2, D_2, N_2, O_2, H_2O, einige Kohlenwasserstoffe, CH_3OH und CH_3COCH_3 gemessen. Für Wasserstoff fanden sie, dass bei niedriger Feldstärke H_2^+-Ionen überwiegen, während bei hohen Feldstärken der H^+-Anteil grösser ist. Ausserdem ergab sich mit zunehmendem Feld bei beiden Ionenarten eine einseitige Linienverbreiterung auf der Seite niedrigerer Ionenenergie. Dies deutet auf eine Verbreiterung der Ionisierungszone hin,

innerhalb derer die Bedingungen für die Ionisierung durch Tunneleffekt gegeben sind. In den Spektren von O_2 und N_2 fanden Inghram und Gomer nur die Molekülionen. Dissoziationsprodukte von Chemisorptionsreaktionen traten nicht auf, vermutlich weil die notwendigen Desorptionsfeldstärken bei der Aufnahme der Spektren nicht erreicht wurden. Die Spektren der Kohlenwasserstoffe waren sehr einfach. Es wurden fast ausschliesslich die Muttermolekülionen gemessen. Bruchstückionen hatten nur eine Intensität von 0,001 %. Beim Spektrum des Methanols traten zwei Linien vergleichbarer Intensität auf, die den Ionen CH_3OH^+ und CH_3O^+ zugeordnet wurden. Bei Feldstärkesteigerung zeigte nur die Linie CH_3OH^+ eine Feldverbreiterung, während CH_3O^+ im ganzen Feldstärkebereich scharf blieb. Für die Entstehung der CH_3O^+-Ionen nehmen Inghram und Gomer an, dass diese Ionen das Hauptprodukt der dissoziierenden Adsorption des Methanols auf einer Wolframoberfläche sind. Die CH_3O^+- Ionen erschienen auch erst bei höheren Feldstärken, und zwar mit sehr scharfem Einsatz. Im Spektrum des Azetons wurde nur das Muttermolekül nachgewiesen. Bei den Untersuchungen des Wasserspektrums fanden Inghram und Gomer H_2O^+, $(H_2O)_2^+$, $(H_2O)_3^+$ und $(H_2O)_4^+$.

Von E.W. Müller [3] ist das Wasserstoffspektrum ebenfalls untersucht worden. Er fand gleiche Intensität für H_2^+ und H^+ im gesamten Feldstärkebereich. Ausserdem führte Müller erste Untersuchungen über die Feldverdampfung von Wolfram [3] durch. Er konnte zeigen, dass einfach und zweifach geladene Wolfram-Ionen, je nach Höhe der Feldstärke, auftreten.

Beckey [12] hat die Untersuchungen des Wasserspektrums weitergeführt. Er konnte durch Isotopensubstitution zeigen (dazu wurde eine Mischung von H_2O und D_2O ins Massenspektrometer eingelassen), dass im Wasserspektrum die Ionen H_3O^+, $H_3O^+\cdot(H_2O)$, $H_3O^+\cdot(H_2O)_2$ und $H_3O^+\cdot(H_2O)_3$ auftreten. Aus dem Intensitätsverhältnis ergab sich, dass die Assoziationsionen mehr als die Hälfte der Gesamtintensität ausmachen. Wenn die Wolframspitze sich auf der Temperatur der flüssigen Luft befand, konnte Beckey [13] im Wasserspektrum Assoziationsionen bis zu

$H_3O^+ \cdot (H_2O)_9$ nachweisen. Das Intensitätsmaximum lag dann etwa bei $H_3O^+ \cdot (H_2O)_4$ und fiel zu niedrigeren und zu höheren Assoziationsionen ab. Für die Bildung der H_3O^+-Ionen hat Beckey eine Interpretation im Sinne des von Onsager [16] berechneten Dissoziations-Feldeffektes vorgeschlagen. Bei der Untersuchung anderer Gase wie z. B. N_2, O_2, Ar, CO_2, NO_2, ClO, ClO_2, S_2 fand Beckey, dass in Gegenwart von Wasserdampfspuren von Molekülen, die in ihrer Elektronenhülle nur gepaarte Elektronen enthalten, Hydridionen gebildet werden (z.B. AH^+, N_2H^+, CO_2H^+). Mit steigender Feldstärke geht die Intensität der Hydridionen zurück. Die Bildung dieser Hydridionen wird auf Reaktionen der Molekülionen mit adsorbierten Wassermolekülen zurückgeführt (Ionen-Molekül-Reaktionen innerhalb einer Adsorptionsschicht). Im Methanolspektrum wies Beckey [11] ebenfalls Assoziationsionen ähnlich wie bei Wasser nach. Bei einer Methanol-Wasser-Mischung trat gemischte Assoziation auf. In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit berichtet Beckey [15], dass es mit Hilfe eines Feldionisations-Massenspektrometers möglich ist, Zerfallszeiten organischer Ionen bis herab zu einigen 10^{-14} sec zu messen.

Die beschriebenen ersten Untersuchungen weisen auf mehrere Anwendungsgebiete besonders hin. Aus der Unterscheidbarkeit des Entstehungsortes der Ionen auf Grund der Feldstärkeabhängigkeit der Linienprofile können in der Adsorptionsschicht ablaufende Reaktionen aufgeklärt werden. Hierzu gehören Ionen-Molekül-Reaktionen, Assoziationsreaktionen und Chemisorptionsreaktionen. Letztere haben insbesondere für die heterogene Katalyse grosse Bedeutung. Bemerkenswert ist der einfache Charakter der Spektren (z.B. für die Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen). Dies ist für die Gasanalyse sehr vorteilhaft. Zum Vergleich sei erwähnt, dass bei der Ionenerzeugung durch Elektronenstoss beispielsweise für Azeton 19 Linien von etwa gleicher Grösse auftreten, während im FE-Massenspektrum nur eine Linie auftritt. Eine gewisse Schwierigkeit bei der Gasanalyse besteht allerdings darin, dass wegen der unterschiedlichen Ionisierungsspannung für die einzelnen Gaskomponenten einer Mischung auch die entsprechenden Ionisie-

rungsfeldstärken erreicht werden müssen.

Sehr wenig untersucht sind bisher die Vorgänge bei der Feldverdampfung von Metallen. Hier könnten z.B. Oxydationsreaktionen bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Ausserdem sollte es möglich sein, den Feldabbau in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung zu messen.

3. Problemstellung

Wenn auch eine Reihe wichtiger Fragen in bezug auf das Feldionisations-Massenspektrometer bereits geklärt sind, so fehlt doch immer noch eine zuverlässige Deutung der Elementarvorgänge bei der Ionenentstehung. Es bestand daher die Aufgabe zu versuchen, Beiträge zu einer weiteren Klärung zu liefern, bevor das Gerät in Zukunft beispielsweise für Untersuchungen organischer Moleküle in grösserem Umfang eingesetzt wird.

Bei den ersten Arbeiten wurde der Emissionsspitze lediglich die Funktion einer Elektrode zur Erzeugung der hohen elektrischen Felder zugeschrieben. E. W. Müller und Mulson [17,3] konnten jedoch im Feldionenmikroskop einen fortlaufenden Abbau einer Wolframoberfläche beobachten, wenn das zur Abbildung verwendete Gas, z.B. He, mit Wasserdampf verunreinigt war. Dieser Abbau im Zusammenhang mit den von Beckey für das System W/H_2O nachgewiesenen Ionenarten liess auf chemische Reaktionen bei der Ionisierung von Wasserdampf schliessen. Es ergab sich deshalb die Frage, ob sich die FE-Massenspektren des Wassers bei Verwendung anderer Spitzenmetalle ändern. Um chemische Reaktionen der gebildeten Ionen mit der Metallunterlage nach Möglichkeit einzuschränken und damit die Elementarvorgänge bei der Ionisierung besser verfolgen zu können, wurden die Edelmetalle Pt und Ir ausgewählt. Die bei den Systemen Pt/H_2O und Ir/H_2O erhaltenen Ergebnisse wurden mit den durch eigene Messungen noch vervollständigten Ergebnissen für das System W/H_2O verglichen.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit war der Aufbau

des Feldionisations-Massenspektrometers. Es musste dabei eine Feldemissions-Ionenquelle neu entwickelt werden, da zu Beginn dieser Arbeit nur die Mitteilungen von Inghram und Gomer vorlagen und dort keine Angaben über ein System zur Fokussierung des stark divergenten Ionenbündels gemacht worden sind. Von der von Beckey entwickelten Feldemissions-Ionenquelle [12,14] wurde erst nach Fertigstellung der hier verwendeten Kenntnis erhalten.

II. Beschreibung des Feldionisations-Massenspektrometers

1. Übersicht zur Gesamtapparatur

In Abb. 1 ist die Gesamtapparatur im Schema dargestellt. Das Massenspektrometer ist ein einfach richtungsfokussierendes 60°-Sektorfeld-Instrument mit 20 cm Bahnradius. Es besteht aus der Feldemissions-Ionenquelle, dem Trennrohr, dem Ablenkmagneten und einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) als Detektor. Elektrische Betriebsgeräte versorgen Ionenquelle, Magnet und Detektor mit den erforderlichen Spannungen. Die Aufzeichnung der Ionenströme geschieht über einen Schreiber mit vorgeschaltetem Gleichstromverstärker.

Das Pumpensystem besteht aus drei Quecksilber-Diffusionspumpen, zwei für das Massenspektrometer und eine für das Gaseinlaßsystem. An kritischen Stellen des Vakuumsystems sind nach Möglichkeit ausheizbare Metallventile verwendet. Mehrere Ionisationsmanometer (IM1, Leybold) dienen zur Druckkontrolle an den verschiedenen Teilen der Apparatur. An der Ionenquelle ist zur Messung des erreichten Endvakuums ein Bayard-Alpert-Manometer (Veeco, Type RG 75) angebracht. Der während des Betriebs in der Ionenquelle herrschende Gasdruck wird mit einem Membran-Mikromanometer (Atlas-Werke) gemessen. Am Gaseinlaßteil ist zusätzlich zum IM1 ein Thermovakuummeter (Leybold) angeschlossen.

Das Trennrohr, die Metallventile und der Magnet einschliesslich Magnetstromgerät sind Teile eines kommerziellen Massenspektrometers (Atlas-Massenspektrometer CH4). Alle übrigen zum Spektrometersystem gehörigen Teile wurden neu entwickelt und unter Mithilfe mehrerer Werkstätten hergestellt. Für die Metallteile wurde Edelstahl (Remanit 1880) verwendet, wobei feste Verbindungen in Argonatmosphäre geschweißt wurden. Abnehmbare Flanschverbindungen waren mit Silberdichtungen versehen. Übergänge von Metall auf Glas wurden in bekannter Weise mittels Glas-Metall-Anglasungen ausgeführt. Als elektrische Zuführungsdrähte dienten in Glas eingeschmolzene CrFe- bzw. Mo-Drähte. Alle Metallteile des Massenspektrometers wie Ionenquelle, Trennrohr, Auffangsystem sowie die

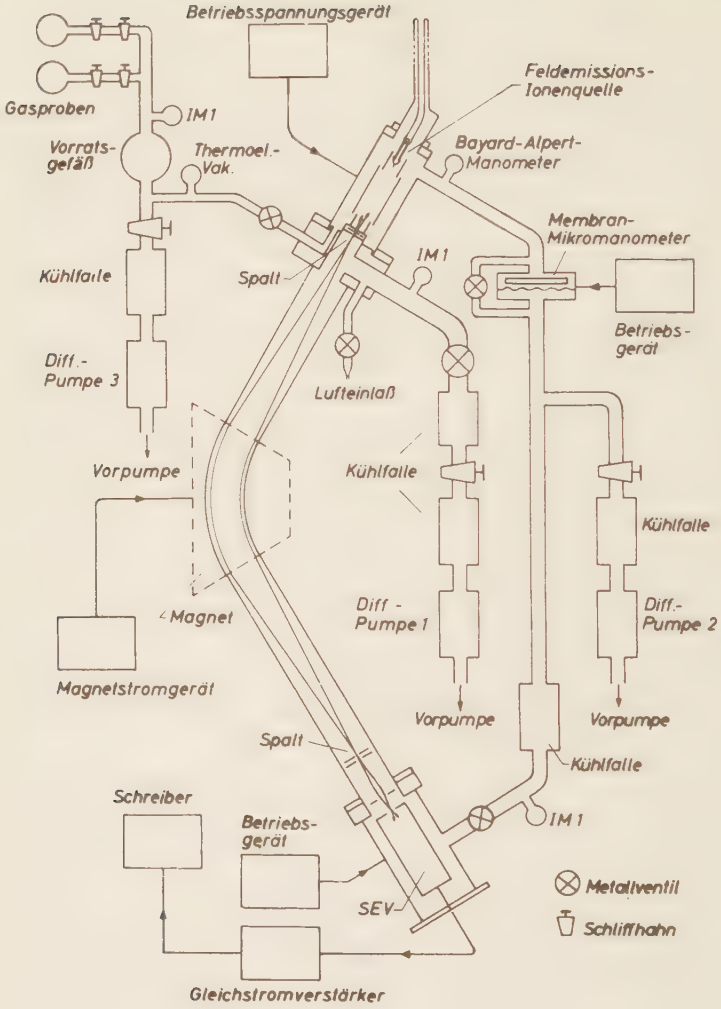


Abb. 1: Schematische Darstellung des Feldionisations-Massenspektrometers.

wesentlichen Glasleitungen des Vakuumsystems konnten mittels Ausheizöfen und Heizbandagen ausgeheizt werden. Die Ausheiztemperatur betrug etwa 300°C. Das erreichte Endvakuum war $\leq 10^{-7}$ Torr.

2. Feldemissions-Ionenquelle

Wie schon eingangs erwähnt, waren Inghram und Gomer die ersten, die eine Feldemissions-Ionenquelle entwickelten. Mit der von ihnen verwendeten Anordnung [8] wurde die Ionenemission von einem kleinen scheitelnahen Bereich der Emissionsspitze gemessen. Um eine größere Ionenstromintensität am Auffänger zu erhalten, erschien es zweckmässig, für die hier durchzuführenden Untersuchungen eine fokussierende Anordnung zu entwickeln.

Die von der Emissionsspitze ausgehenden Ionenströme liegen bei üblichen Betriebsbedingungen zwischen 10^{-11} und 10^{-8}A. Die Ionenbahnen verlaufen innerhalb eines Kegels. Der Winkel zwischen Kegelachse und Kegelmantel beträgt etwa 60°. Um einen möglichst grossen Teil dieser Ionen zu erfassen, war es notwendig, ein Linsensystem mit großer Apertur zu verwenden. Wie aus der Literatur zu entnehmen ist [18], ist diese Bedingung bei Rohrlinsen gut erfüllt. Allerdings liegt es an den Abbildungseigenschaften eines jeden Linsensystems, daß ein stark divergentes Strahlenbündel nur bis zu einem gewissen Grade fokussiert werden kann. Man wird also von vornherein mit einem relativ ungünstigen Verhältnis von Auffängerstrom zu Totalemission zu rechnen haben.

Als weitere Schwierigkeit bei der Konstruktion einer für die Feldionenemission günstigen Linsenanordnung kam hinzu, daß die durch Feldstärken zwischen 10^7 bis $5 \cdot 10^8$ V/cm erzeugten Ionen bei den üblichen Spitzenradien und Anodenspannungen eine Energie von 5 bis 15 keV erhalten. Für die Ablenkung stand ein Magnet zur Verfügung, der etwa 8000 Gauß lieferte. Bei den genannten Ionenenergien würde damit der erfaßbare Massenbereich von vornherein eingeschränkt sein. Daher wurde eine Einrichtung zur Abbremsung der Ionen auf Energien von 2 bis 5 keV vorgesehen.

Bei der Entwicklung der Rohrlinsenanordnung und der Verzögerungslinse wurden Berechnungen und Erfahrungen von Nicoll [19], Hutter [20] und Rusterholz [18] verwertet.

Abb. 2 zeigt das hier verwendete Linsensystem. Es besteht aus der Kombination zweier Rohrlinsen, wobei die erste Linse L_1 als Verzögerungslinse und die zweite Linse L_2 als Beschleunigungslinse wirkt. Für die Rohrlinse L_1 beträgt das Durchmesserverhältnis $d_1 = D_2/D_1 = 1{,}5$, für die Rohrlinse L_2 beträgt es $d_2 = D_3/D_2 = 0{,}66$. Die Emissionsspitze E befindet sich innerhalb des ersten Linsenrohres.

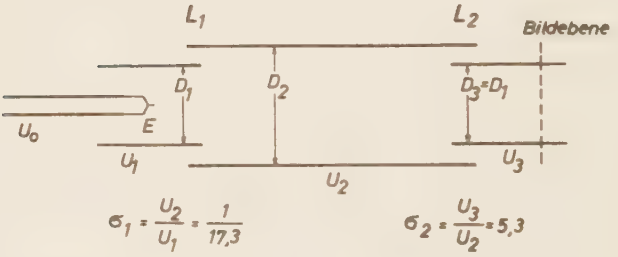


Abb. 2: Elektrostatisches Linsensystem für die Feldemissions-Ionenquelle.

In Vorversuchen wurden die Fokussierungseigenschaften der gewählten Anordnung überprüft und die Spannungsverhältnisse σ_1 und σ_2 ermittelt. Zur Vereinfachung wurden diese Versuche bei umgekehrter Polarität der Linsenspannungen mit Feldelektronen anstelle von im Feld erzeugten Ionen durchgeführt. Auf diese Weise konnte die Abbildung mit einem in der Bildebene angebrachten Leuchtschirm gut kontrolliert werden. Sie bestand

in einem scharfen Punkt, der nach zwei gegenüberliegenden Seiten büschelartig auslief. Die Ursache für die unscharfen Teile der Abbildung ist die sphärische Aberration des Systems. Als Spannungsverhältnisse für die günstigste Fokussierung ergaben sich $\sigma_1 = U_2/U_1 = 1/17{,}3$ und $\sigma_2 = U_3/U_2 = 5{,}3$.

Die mit dieser Fokussierungsanordnung erzielte Transmission, das ist das Verhältnis von Gesamtionenstrom am Auffänger des Massenspektrometers zum gesamten von der Spitze emittierten Ionenstrom, betrug bei optimaler Justierung $7{,}7 \cdot 10^{-4}$. Zur Verbesserung dieses Wertes müßte die sphärische Aberration verringert werden.

Abb. 3 zeigt in vereinfachter Darstellung die vollständige Feldemissions-Ionenquelle.

Das Ionenquellensystem ist im Innern einer abnehmbar angeordneten Vakuumhaube fest auf den Trennrohrflansch TF montiert. Es besteht aus der Rohrlinsenanordnung L_1, L_2, der Abschlußblende B, dem Ablenkkondensator K und der Eintrittsblende des Massenspektrometers S. Da die Abbildung der Emissionsspitze rotationssymmetrisch ist, wurden sowohl für die Abschlußblende als auch für die Eintrittsblende Lochblenden verwendet. Die Öffnungen betragen in B 1 mm und in S 0,3 mm. Die Ionenquellenteile wurden aus Edelstahl (Remanit 1880) hergestellt. Zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit wurden die für die Linsen verwendeten Rohrstücke elektrolytisch poliert. Durch Spannringe aus Edelstahl und Distanzstücke aus Porzellan werden die Linsenteile zusammengehalten (in Abb. 3 nicht eingezeichnet). Die Emissionsspitze E ist an einem an der Vakuumhaube angeflanschten Haltesystem angebracht. Sie läßt sich durch Lageänderung des Faltenbalges mittels einer dreiteiligen Schraubvorrichtung in die gewünschte Lage innerhalb des ersten Linsenrohres einjustieren. Zur Erleichterung dieser Justierung kann durch das Beobachtungsfenster am Haltesystem die Lage des von den Linsen erzeugten Bildes der Emissionsspitze auf der mit Fluoreszenz-Leuchtstoff bestäubten Abschlußblende B kontrolliert werden. Die optimale Lage des Ionenstrahls im Trennrohr wird durch Variation der Spannungen am Ablenkkondensator eingestellt. Über die zwei im Innenrohr des Haltesystems ein-

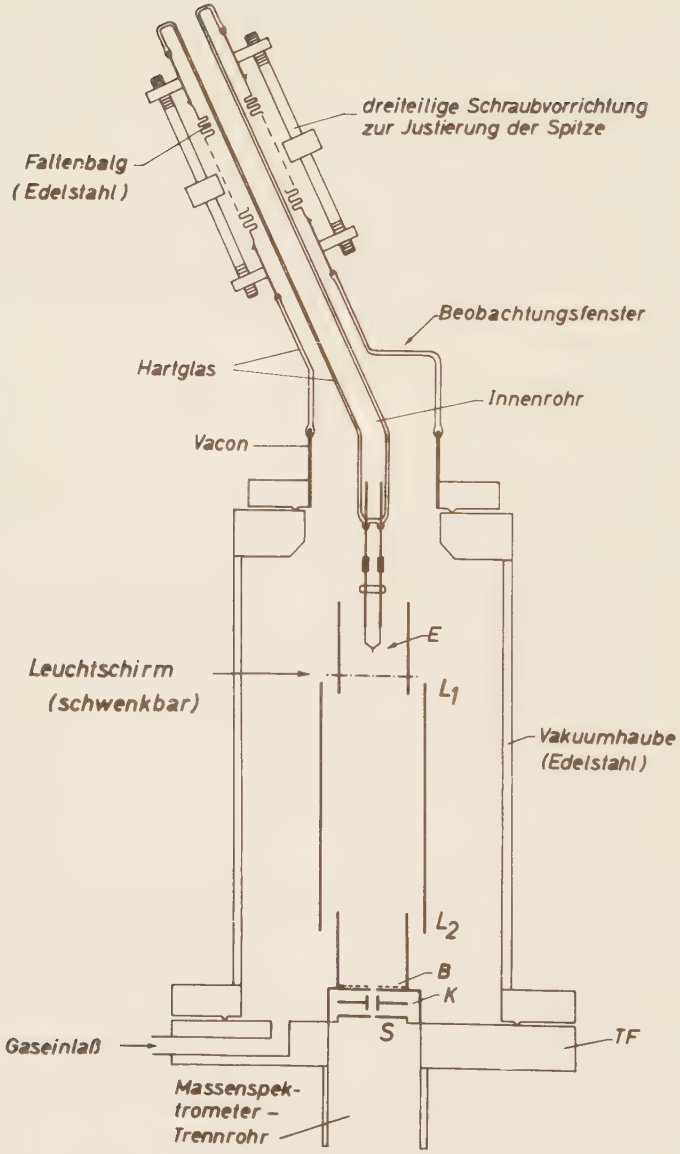


Abb. 3: Feldemissions-Ionenquelle (vereinfacht dargestellt).

geschmolzenen Zuführungsdrähte kann die Emissionsspitze wie in einem Feldemissionsmikroskop entweder zur Reinigung oder für Messungen oberhalb Zimmertemperatur durch Stromwärme geheizt werden. Zum schnelleren Auswechseln der Spitzen ist der letzte Teil der Zuführungsdrähte, an die der Heizbügel für die Spitze angeschweißt ist, über einen Steckkontakt mit dem übrigen Haltesystem verbunden. Falls für bestimmte Messungen eine Abkühlung der Emissionsspitze erforderlich ist, kann in das Innenrohr des Haltesystems z.B. flüssige Luft eingefüllt werden. Diese Möglichkeit ist jedoch noch nicht ausgenutzt worden.

In das die Spitze umgebende erste Linsenrohr kann ferner ein Fluoreszenz-Leuchtschirm hereingeklappt werden. Die Bewegung desselben geschieht während des Betriebes von außen durch einen kleinen Permanentmagneten. Dieser Leuchtschirm erfüllt mehrere Aufgaben. Zunächst kann man auf diese Weise bei negativer Spitze und geerdetem ersten Linsenrohr im Hochvakuum ein Feldelektronenbild beobachten. Es können somit erstmalig Aussagen gemacht werden über die Orientierung des Spitzenkristalls und den Reinheitsgrad der Oberfläche vor Beginn einer Messung. Diese Informationen sind von großer Wichtigkeit bei der Beurteilung der in den Spektren erhaltenen Reaktionsprodukte. Weiterhin kann das durch den Leuchtschirm abgeschlossene erste Linsenrohr bei Emissionsstrommessungen als Auffangelektrode benutzt werden, insbesondere bei Schaltung als Feldelektronenmikroskop zur Messung einer Strom-Spannungskennlinie für die Berechnung des Spitzenradius.

Für die Zuführung der Betriebsspannungen zur Ionenquelle sind an der Vakuumhaube drei auf dem Umfang verteilt angeordnete Glas-Metall-Ansätze (in Abb. 3 nicht eingezeichnet) angebracht, in die entsprechende Drähte zur Verbindung mit den einzelnen Elektroden eingeschmolzen sind. An einem der Ansätze ist zusätzlich das Bayard-Alpert-Manometer zur Kontrolle des Endvakuums sowie die Verbindung zum Membran-Mikromanometer angeschlossen. Über eine im Trennrohrflansch TF befindliche Öffnung werden die zu untersuchenden Gase in die Ionenquelle eingelassen.

Die Emissionsspitzen wurden wie in der Feldemissionsmikrosko-

pie üblich durch Anätzen von Drähten mit 0,1 mm Durchmesser hergestellt. Wolfram wurde in einer $NaNO_2$-Schmelze geätzt, Platin und Iridium wurden entweder in einer Alkalisalzschmelze oder in einer wäßrigen KCN-Lösung elektrolytisch geätzt [3].

In Abb. 4 sind die Spannungen und ihre Variationsbereiche für die Emission positiver Ionen angegeben. U_o ist die Beschleunigungsspannung, mit der die Ionen in das Massenspektrometer eintreten. $U_o + |U_1|$ ist die zur Erzeugung der Feldstärke an der Emissionsspitze erforderliche Spannung (Ionenentstehungsspannung). U_1 bis U_3 sind die Linsenspannungen, U_K die Spannung am Ablenkkondensator.

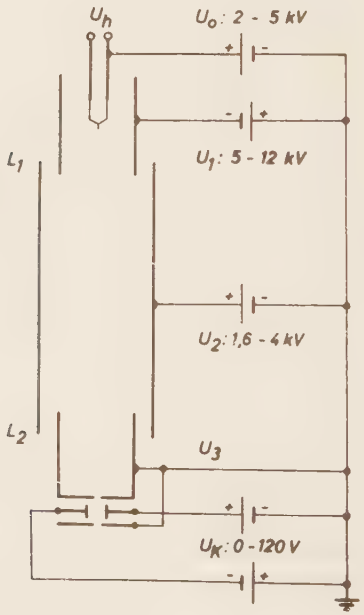


Abb. 4: Spannungen für die Emission positiver Ionen.

In einem einfachen Hochspannungsgerät[+)] wurden die Spannungen U_0, U_1 und U_2 durch drei voneinander getrennte Hochspannungstransformatoren jeweils in Einweggleichrichtung erzeugt. Zur Glättung wurden Siebglieder eingeschaltet. Die festgelegten Spannungsverhältnisse wurden über Regeltransformatoren eingestellt. Die Veränderung der Ionenentstehungsspannung erfolgte über einen am Eingang des Hochspannungsgerätes zusätzlich angeschlossenen Regeltransformator, so daß alle Teilspannungen an der Ionenquelle sich mitänderten. Damit blieb die optimale Fokussierung des Ionenstrahls erhalten. Allerdings änderte sich bei Variation der Ionenentstehungsspannung die Lage der Linien im Spektrum, so daß das Magnetfeld entsprechend nachgeregelt werden mußte. Die Spitzenheizung erfolgte über einen hochspannungsisolierten Niedervoltransformator. Hochspannungskonstanz wurde durch eine auf 0,1 % konstant gehaltene Primärspannung erreicht. Die Spannungen für den Ablenkkondensator wurden Trockenbatterien entnommen.

3. Ionennachweissystem

Bei dem in der Massenspektrometrie üblichen Verfahren zum Ionennachweis benutzt man fast ausschließlich einen Faraday-Käfig als Auffänger, an dem eine Elektrometerröhre als Vorverstärker angeschlossen ist. Mit solchen Systemen lassen sich noch Ströme von 10^{-14} - 10^{-15} A nachweisen, wobei die Anzeige infolge der hohen Gitterableitwiderstände von $10^{10}\,\Omega$ und mehr zusammen mit den unvermeidlichen Schaltkapazitäten entsprechend träge ist. Wie Vorversuche gezeigt haben, war jedoch neben der trägen Anzeige auch die Empfindlichkeit dieser Anordnung für das Feldionisations-Massenspektrometer nicht ausreichend. Beispielsweise mußten während der Justierung einer neu eingebauten Emissionsspitze mindestens um zwei Zehnerpotenzen kleinere Ströme nachweisbar sein. Deshalb wurde hier ein Sekundärelektronenvervielfacher (Multiplier) benutzt, der gegenüber dem oben erwähnten System sowohl eine große Anzeigegeschwindigkeit als auch eine viel höhere Empfindlichkeit besitzt.

Man kann einen Multiplier in zwei verschiedenen Schaltungen

[+)] Das Hochspannungsgerät wurde unter Mitwirkung von W.Hermstein, der Fa. Nieke und der Institutswerkstatt gebaut.

zur Ionenstrommessung benutzen: Entweder als Vorverstärker mit angeschlossenem Gleichstromverstärker oder als Zähler mit angeschlossenem Zählrohrverstärker. Die zweite Art der Anzeige eignet sich besonders für geringe Ionenstromintensitäten, z.B. zum Nachweis einzelner Ionen; der Aufwand an elektronischen Geräten ist aber dabei sehr kostspielig. Da hier Ionenstromintensitäten gemessen werden sollten, die sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden, wurde der Multiplier zusammen mit einem Gleichstromverstärker (Knickverstärker, P 24) verwendet. Mit dieser Kombination konnten Ionenströme im Verhältnis 1 : $5 \cdot 10^{-6}$ nachgewiesen werden. Zur besseren Mittelung über die statistischen Stromschwankungen war die Zeitkonstante des Verstärkers auf 1 sec heraufgesetzt.

In Abb. 5 ist das Austrittsspaltsystem und die Anordnung des Multipliers gezeigt.

Anstelle des sonst üblichen einfachen Austrittsspalts für das Massenspektrometer wurde hier ein Doppelspalt (1) verwendet. Durchläuft der Ionenstrahl den in Trennrohrmitte befindlichen Spalt S_1, so wird er anschließend im Multiplier verstärkt. Dagegen kann bei größeren Ionenströmen der Primärstrahl mit einem Elektrometer direkt gemessen werden, wenn er in dem hinter dem zweiten Spalt S_2 angebrachten Faraday-Käfig F aufgefangen wird. Es ist auf diese Weise möglich, für eine Linie mit genügend großer Intensität den Verstärkungsfaktor des Multipliers zu ermitteln. Die zwischen der geerdeten Blende (1) und dem Auffänger F angebrachte Blende (2) dient als Sekundärelektronenschutz bei der direkten Ionenstrommessung; Das Potential dieser Blende betrug etwa -100 Volt.

Der Multiplier ist ein 17-stufiges System von Cu-Be-Dynoden und konnte betriebsfertig aktiviert von Dr. Baumgartner (ETH Zürich) bezogen werden. Die Geometrie gleicht im Prinzip derjenigen von Allen [21], jedoch ist die Konstruktion der ersten Elektrode geändert, so daß der auftreffende Ionenstrahl senkrecht auf der Eintrittsblendenebene steht. Da der Austrittsspalt des Massenspektrometers nach der Konstruktion der Atlas-Werke noch innerhalb des Trennrohrs liegen mußte und da das Multipliersystem einen größeren Durchmesser als das Trennrohr

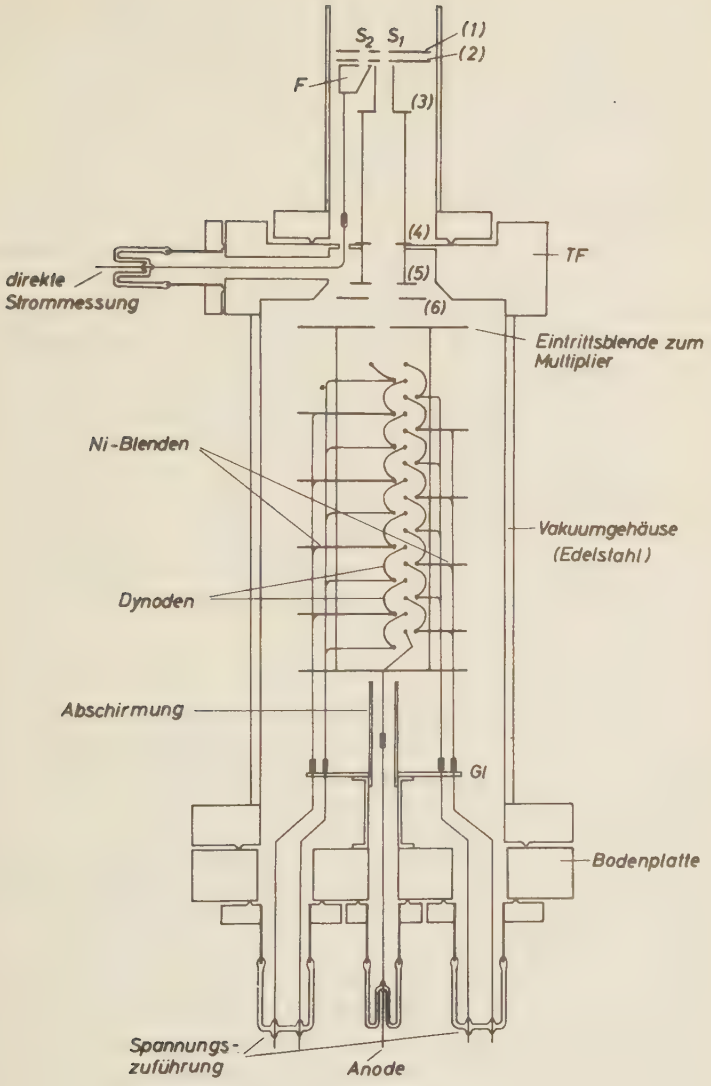


Abb. 5: Anordnung des Sekundärelektronenvervielfachers sowie des Austrittsspaltsystems (vereinfacht dargestellt).

hatte, entstand zwischen Austrittsspalt und Multiplier-eintrittsblende ein Abstand von 100 mm. Um Intensitätsverluste innerhalb dieser Entfernung infolge der Strahldivergenz zu verhindern, wurde das Potential für die Blende (6) so gewählt, daß sich maximale Intensität an der Meßelektrode des Multipliers (Anode) ergab. Der optimale Spannungswert betrug -895 Volt. Die geerdeten Blenden (3-5) dienten zur Befestigung des Spaltsystems und als Stützen für die Abschirmbleche.

Das Multipliersystem wurde auf die Bodenplatte des Vakuumgehäuses montiert. Die insgesamt 17 Hochspannungsdurchführungen sind in vier auf der Bodenplatte symmetrisch verteilt angeordneten Glas-Metall-Ansätzen enthalten. In der Mitte der Bodenplatte befindet sich in einem weiteren Glas-Metall-Ansatz die Elektrode zur Strommessung. Die von den Glas-Metallverbindungen kommenden Zuführungsdrähte enden an einer oberhalb der Bodenplatte angebrachten Glimmerscheibe Gl. Entsprechende Bohrungen in diese Scheibe wurden so verteilt, daß die Zuführungsdrähte des Multipliers einfach aufgesteckt und mittels kleiner Muffen festgeschraubt werden konnten. Die Elektrode zur Strommessung wurde innerhalb und außerhalb des Vakuumgehäuses durch Rohrstücke abgeschirmt.

Am Trennrohrflansch TF des Vakuumgehäuses befinden sich auf dem Umfang verteilt die drei Einzeldurchführungen für das obere Blendensystem, eine zur direkten Strommessung (in Abb. 5 eingezeichnet) und zwei zur Spannungsversorgung der Blenden (2) und (6) (in Abb. 5 nicht eingezeichnet).

Die zum Betrieb des Multipliers benötigte Hochspannung mußte negativ sein, um den Gleichstromverstärker, an dessen Gitterableitwiderstand die Multiplieranode angeschlossen war, erden zu können. Sie betrug -3800 Volt und wurde über einen Hochspannungsteiler dem Dynodensystem zugeführt. Die Verwendung einer negativen Hochspannung am Multiplier-eingang hat außerdem den Vorteil, daß die ankommenden Ionen zwischen Austrittsspalt und Multiplier noch zusätzlich beschleunigt werden, wodurch die Sekundärelektronenausbeute pro auftreffenden Ion weiter erhöht wird.

Das Hochspannungsgerät wurde nach einer von Comes [22]

angegebenen Schaltung gebaut[+]. Abb. 6 zeigt ein Blockschaltbild dieses Gerätes. Der Hochspannungsteil besteht aus der HF-Oszillatorstufe, dem HF-Hochspannungstransformator und dem Gleichrichter einschließlich Siebgliedern.

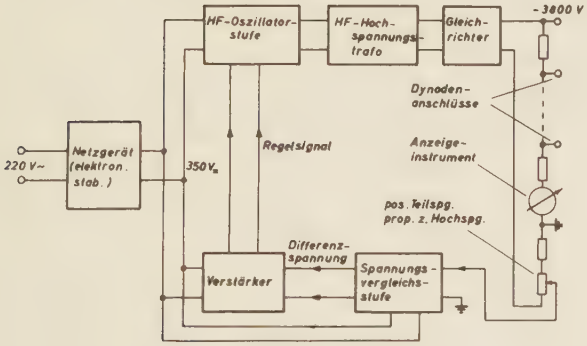


Abb. 6: Blockschaltbild des Hochspannungsgerätes für den Sekundärelektronenvervielfacher

Am Ausgang des Gerätes ist der Hochspannungsteiler für den Multiplier sowie ein Anzeigeinstrument angeschlossen. Der Spannungsteiler enthält außerdem eine Widerstandskombination für den Abgriff einer zur Hochspannung proportionalen positiven Teilspannung. Beim Sollwert der Hochspannung ist diese Teilspannung ebenso groß wie eine in der Spannungsvergleichsstufe enthaltene konstante Spannung. Ändert sich die Hochspannung, so entsteht in der Vergleichsstufe eine Differenzspannung, die nach Verstärkung solange auf die HF-Oszillatorstufe einwirkt, bis die Abweichung der Hochspannung vom Sollwert ausgeglichen ist. Zur Erhöhung der Spannungskonstanz

---

[+] Der Aufbau des Gerätes wurde von G. Bittner durchgeführt.

werden Hochspannungs- und Regelteil von einem elektronisch stabilisierten Netzgerät gespeist. Die am Spannungsteiler noch auftretenden Hochspannungsschwankungen lagen in der Größe von $\pm$ 0,01 %.

Zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors des Multipliers wurde derselbe Ionenstrom zunächst am Faraday-Käfig und dann mit dem Multiplier gemessen. Für die H_3O^+-Linie ergab sich der Verstärkungsfaktor zu $2{,}3 \cdot 10^8$. Hieraus und aus dem kleinsten mit dem Multiplier meßbaren Ausschlag erhält man die Empfindlichkeit der Anordnung zu $2 \cdot 10^{-18}$A.

4. Auflösungsvermögen

Für das Auflösungsvermögen eines einfach richtungsfokussierenden Massenspektrometers gilt [23]

$$A = \frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{\frac{S_1 + S_2}{r} + \frac{\Delta V}{V}} \quad , \qquad (1)$$

wobei S_1 die Eintrittsspaltbreite, S_2 die Austrittsspaltbreite, r der Bahnradius, ΔV die Halbwertsbreite der Energieverteilung der Ionen und V die Ionenbeschleunigungsspannung bedeuten. Der erste Term im Nenner von Gl.(1) ist eine Apparatekonstante, während die Größe ΔV bei der Feldionisation von der jeweils eingestellten Feldstärke abhängt. Wie nämlich aus Gegenspannungsmessungen von E.W. Müller und Bahadur [10] hervorgeht, beträgt die Halbwertsbreite der Energieverteilung z.B. von Argonionen bei einer Feldstärke von 130 MV/ cm 1 eV und bei einer Feldstärke von 200 MV/cm 3,1 eV. Wird die Ionenbeschleunigungsspannung konstant gehalten, so ist also das Auflösungsvermögen von der Feldstärke abhängig.

Mit den hier vorliegenden Apparategrößen und Meßwerten S_1 = 0,3 mm, S_2 = 1 mm, r = 200 mm, V = 2000 Volt ergibt sich am Beispiel der Argonionen das Auflösungsvermögen zu A = 143 bei 130 MV/cm und zu A = 125 bei 200 MV/cm. Diese Zahlenwerte konnten experimentell nicht geprüft werden, da die Messungen bis auf einen Fall, der aber zur Prüfung der Auflösung nicht geeignet war, im Massenbereich < 100ME. durchgeführt worden sind.

Durch Verkleinerung der Spaltbreiten könnte das theoretisch erreichbare Auflösungsvermögen beim hier beschriebenen Massenspektrometer leicht gesteigert werden. Allerdings hätte das eine weitere Verschlechterung der Transmission zur Folge.

III. Versuchsdurchführung

1. Bestimmung des Spitzenradius und der Scheitelfeldstärke

Zur Berechnung der Feldstärke bei der Untersuchung der Feldemissions-Massenspektren war es notwendig, den Radius der Emissionsspitze zu ermitteln. Es wurde dazu eine Näherungsmethode [24] aus der Feldelektronenmikroskopie angewendet. Danach gilt für den Spitzenradius in Å

$$r = \frac{0{,}15}{\varphi^2} \cdot U^{3/2} \quad , \qquad (2)$$

wobei φ die Elektronenaustrittsarbeit in eV und U die für 10^{-5}A Emissionsstrom erforderliche Spannung in Volt bedeuten. Die Anwendung dieser Formel setzt die Kenntnis der Elektronenaustrittsarbeit voraus. Für die Radienberechnung wurden jeweils diejenigen φ-Werte [3] eingesetzt, die für saubere Metalloberflächen gelten, wenn die auf dem Leuchtschirm der Ionenquelle beobachteten Feldelektronenbilder dieser Voraussetzung annähernd entsprachen. Die Anodenspannung U für 10^{-5}A Emissionsstrom konnte nicht direkt bestimmt werden, sondern wurde durch Extrapolation aus im Bereich 10^{-10}–10^{-7}A gemessenen log i/U^2 gegen 1/U-Diagrammen (Fowler-Nordheim-Theorie) entnommen. Dies war deswegen notwendig, weil bei 10^{-5}A Emissionsstrom und einem Abstand Spitze-Leuchtschirm von 10 mm infolge der relativ hohen Stromdichte auf dem Leuchtschirm Gasausbrüche erfolgten, die zur Verunreinigung der Spitze und damit zur Änderung der Austrittsarbeit führten.

Die maximale Feldstärke (Scheitelfeldstärke) konnte nach einer in [24] angegebenen Formel

$$F = U \cdot \left[\frac{1-\alpha}{\frac{r}{2} \ln \frac{4l}{r}} + \frac{\alpha}{r} \right] \qquad (3)$$

berechnet werden, wobei U die Anodenspannung in Volt (hier die Ionenentstehungsspannung), l der Abstand Spitze-Leuchtschirm

in cm, r der Spitzenradius in cm und α ein die Spitzenform charakterisierender Faktor bedeuten.

Der Einfluß der Spitzenform geht wesentlich bei der Feldstärkeberechnung ein. Beispielsweise ergibt sich für α=0,1, d.h. eine Spitze mit nahezu Halbkugelform, ein um 51 % höherer Feldstärkewert als für eine hyperbolisch geformte Spitze, wo α=0 ist. Nach einer in [39] angegebenen Methode konnten die jeweiligen α-Werte aus Strom-Spannungs-Kennlinien für Feldelektronen ermittelt werden. Bei einer Wolframspitze ergab sich α = 0,025 und bei einer Platinspitze α = 0,001. Diese Spitzen hatten praktisch eine Hyperboloidform. Jedoch wurden in einigen Fällen auch größere α-Werte (0,1 - 0,15) gefunden. Die Radien der verwendeten Spitzen, deren Formfaktoren bestimmt wurden, lagen größtenteils zwischen 1000 und 4000 Å.

Es sei darauf hingewiesen, daß beim System W/H_2O nach dem Einsatz des Ionenstroms laufend Feldstärkeänderungen durch Feldverdampfungsprozesse stattfinden (siehe S. 43). Bei diesem System konnte nur die Einsatzfeldstärke nach der hier angegebenen Methode bestimmt werden. Für die während einer Messung sich ändernden Lokalfeldstärken gilt

$$F_{lokal} = k \cdot F_{plan} \quad , \qquad (3a)$$

wenn F_{plan} die nach Gl.(3) berechnete Feldstärke ist und k ein Grobfeinfaktor bedeutet. Über die Größe von k kann jedoch nichts Zuverlässiges ausgesagt werden. Bei den Systemen Pt/H_2O und Ir/H_2O ist k konstant und wird gleich 1 angenommen.

2. Herstellung der H_2O-Proben und Gaseinlaß

Beim Einlaß von Wasserdampf in das Massenspektrometer entstand das Problem, wie man gelöste Gase aus der zu verdampfenden Wasserprobe entfernen kann. Im allgemeinen wird der Weg beschritten, daß man frisch destilliertes Wasser in kleine Glaskölbchen einsaugt, dieselben abschmilzt und anschließend in einem evakuierten Gefäß zerschlägt. Durch mehrfaches Umdestillieren und Abpumpen erfolgt dann die Entfernung der gelösten Gase.

Hier wurde ein anderes weniger umständliches Verfahren gewählt, das im hiesigen Feldemissionslaboratorium eingeführt war. Bekanntlich geben z.B. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$-Kristalle einen Teil ihres Kristallwassers im Vakuum leicht ab. Es wurden deshalb größere $CuSO_4 \cdot 5H_2O$-Kristalle gezüchtet und in entsprechende Probenkölbchen des Gaseinlaßsystems gebracht. Durch längeres Pumpen und kurzzeitiges Abfächeln mit einer leuchtenden Gasflamme wurden zunächst größere Mengen H_2O und an der Oberfläche adsorbierte Gase entfernt. Erst dann wurde die Dampfquelle für Messungen benutzt. Wie die Massenspektren zeigten, war der so erhaltene Wasserdampf außerordentlich rein.

Für die Deutung einzelner Linien im Wasserspektrum war es ferner notwendig, D_2O-Dampf ins Massenspektrometer einzulassen. Dazu wurde zunächst durch Erhitzen von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ im Vakuum das leicht abtrennbare Kristallwasser entfernt und dann die Substanz mit D_2O versetzt. Die aus der Lösung erhaltenen Kristalle enthielten nun vorwiegend D_2O. Die übrige Behandlung war analog zur oben angegebenen.

Da sich die Einzelmessungen zur Untersuchung der Wasserspektren über mehrere Stunden erstreckten, mußte während dieser Zeit der Wasserdampfdruck in der Ionenquelle konstant bleiben. Am günstigsten erwies es sich, den von der Probe abgegebenen Wasserdampf mit der etwas gedrosselten Diffusionspumpe am Gaseinlaßteil laufend abzupumpen und gleichzeitig das Einlaßventil zur Ionenquelle voll zu öffnen. Es stellten sich dabei je nach Drosselung der Pumpgeschwindigkeit Drucke von einigen 10^{-4} Torr ein, die auch für den Betrieb der Ionenquelle am geeignetsten sind.

Bei dem Durchmesser der Eintrittsblende (0,3 mm) und bei laufender Diffusionspumpe 1 (siehe Abb. 1) betrug das Verhältnis von Gasdruck in der Ionenquelle zum Druck in der oberen Trennrohrhälfte etwa 100 : 1. Durch die am Multipliergehäuse angeschlossene Diffusionspumpe 2 wurde der Druck in der unteren Trennrohrhälfte um eine weitere Zehnerpotenz erniedrigt. Bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr in der Ionenquelle betrug der Druck in der oberen Trennrohrhälfte $5 \cdot 10^{-6}$ Torr und am Multiplier $5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Diese Druckstufen erwiesen

sich als ausreichend, um Störungen im Massenspektrometer zu vermeiden und um genügende Vervielfacherstabilität zu erhalten.

3. Druckmessung in der Ionenquelle

Zur Messung des Gasdruckes in der Ionenquelle wurde anfangs ein Bayard-Alpert-Manometer verwendet. War dieses Manometer während einer Messung eingeschaltet, so traten in den Spektren zusätzlich Linien auf, die bei ausgeschaltetem Manometer nicht vorhanden waren. Durch das eingeschaltete Bayard-Alpert-Manometer wird demnach die Gaszusammensetzung geändert. An sich sind solche Beeinflussungen der Gaszusammensetzung schon bei herkömmlichen Massenspektrometern beobachtet worden, und entsprechende Untersuchungen [25] haben gezeigt, daß diese Störungen hauptsächlich durch die in Ionisationsmanometern verwendeten Glühkathoden verursacht werden. In der Feldemissions-Ionenquelle wirken sich diese Einflüsse aber in viel stärkerem Maße aus, da das Manometer unmittelbar an den Ionisierungsraum angeschlossen ist. Dadurch können die an den Elektroden des Manometers gebildeten Reaktionsprodukte, z.B. auch Radikale, direkt zur Emissionsspitze gelangen und werden nach Ionisierung im Massenspektrum nachgewiesen. Außerdem besteht besonders für die Radikale die Möglichkeit, daß sie auf der Emissionsspitze mit dort adsorbierten Molekülen weitere Verbindungen bilden, die dann ebenfalls im Spektrum nachgewiesen werden. Aus Tab. I ist der Einfluß des Bayard-Alpert-Manometers für ein H_2O-Spektrum und für ein Spektrum einer Mischung von CO_2 und H_2O zu entnehmen. Es wurden jedoch keine systematischen Versuche durchgeführt, um die an den Manometerelektroden ablaufenden Reaktionen im einzelnen aufzuklären.

Zur Vermeidung dieser Störeffekte wurde ein Membran-Mikromanometer (Hersteller Atlas-Werke) zur Druckmessung verwendet (Abb. 7). Das Prinzip ist folgendermaßen: Gegenüber der massiven scheibenförmigen Elektrode E ist im Abstand von ca. 0,1 mm eine sehr dünne, elastisch nachgebende Membran M (z.B. aus Kupfer) aufgespannt. Der zu messende Gasdruck verformt die Membran in der Weise, daß sie von der Elektrode

Tab. I: Beeinflussung der Zusammensetzung (a) eines H_2O-Spektrums (Pt-Spitze) und (b) eines Spektrums einer Mischung von CO_2 und H_2O (W-Spitze) durch ein zur Messung des Gasdruckes in der Ionenquelle eingeschaltetes Bayard-Alpert-Manometer (B.A.M.).

a) H_2O-Spektrum (Pt-Spitze)

Massenzahl	Ionenart	Häufigkeit [Skt.] B.A.M."ein"	Häufigkeit [Skt.] B.A.M."aus"
17	OH^+	3	-
18	H_2O^+	700	700
19	H_3O^+	900	880
28	CO^+	2	-
29	COH^+	6	-
30	H_2CO^+	8	-
31	H_3CO^+	2	-
32	O_2^+ (evtl.auch H_3COH^+)	37	40
33	O_2H^+	5	0,3
34	$H_2O_2^+$	8	1
36	$(H_2O)_2^+$	2	1,5
37	$H_3O^+(H_2O)$	200	200
44	CO_2^+	1	-
45	CO_2H^+	6	-

b) Spektrum einer Mischung von CO_2 und H_2O (W-Spitze)

Massenzahl	Ionenart	Häufigkeit [Skt.] B.A.M."ein"	Häufigkeit [Skt.] B.A.M."aus"
19	H_2O	200	200
21+)	?	7	2
28	CO^+	6	-
29	COH^+	78	-
30	H_2CO^+	6	-
31	H_3CO^+	19	-
33+)	?	7,5	16
37	$H_3O^+(H_2O)$	1	1
42	?	1,5	-
44	CO_2^+	77	74
45	CO_2H^+	98	40

+) Die Profile dieser Linien waren auf der Seite niedrigerer Ionenenergie verbreitert.

weggedrückt wird, wobei der von der Vergleichsseite wirkende Gasdruck klein sein muß gegen den zu messenden Druck. Die Auslenkung der Membran, die ein Maß für den Druck ist, läßt sich elektrisch als Kapazitätsänderung messen. Um die Messung unabhängig von den elastischen Eigenschaften der Membran zu machen, wird die Auslenkung durch eine Spannung zwischen Membran und Gegenelektrode kompensiert und die Kompensationsspannung als Maß für den Druck benutzt. Mit diesem Manometer lassen sich Drucke im Bereich 10^{-4} - 10^{-1} Torr unabhängig von der Gasart messen.

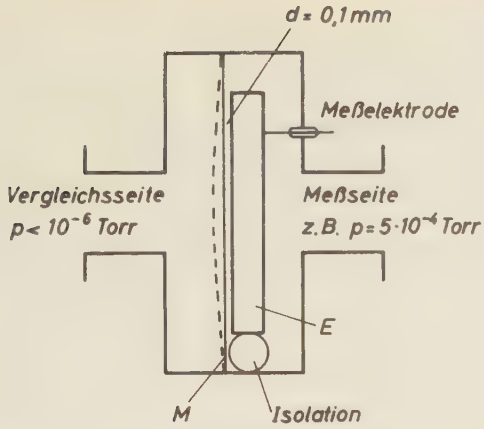


Abb. 7: Schematische Darstellung des Membran-Mikromanometers.

Um Messungen im 10^{-4}Torr-Bereich durchführen zu können, der für die Feldemissions-Ionenquelle am geeignetsten ist, mußten allerdings noch besondere Vorkehrungen getroffen werden. Infolge des sehr kleinen Abstandes Membran-Gegenelektrode gehen schon sehr kleine Änderungen der Umgebungstemperatur als Kapazitätsänderungen und damit als vorgetäuschte Druckänderungen in die Messungen ein. Die vom Hersteller des Gerätes vorgesehene Thermostatvorrichtung, bestehend aus einer am Druckmeßkondensator aufliegenden Heizwicklung, die durch ein Kontaktthermometer gesteuert wird und einem die gesamte Anordnung umgebenden Wärmeschutzmantel, erwies sich als nicht ausreichend.

Da es sehr gute Flüssigkeitsthermostate gibt mit einer Temperaturkonstanz der Thermostatflüssigkeit (Wasser) von $\pm$ 0,02°C, wurde versucht, mit einem derartigen Gerät die Temperaturkonstanz am Druckmeßkondensator zu verbessern. Dazu wurde um den Druckmeßkondensator ein wasserdichtes Gehäuse gebaut und die im Thermostaten aufgeheizte Flüssigkeit fortlaufend hindurch gepumpt. Als Thermostattemperatur wurde 30°C gewählt. Der nunmehr durch Temperaturschwankungen noch auftretende Fehler bei der Druckmessung betrug $\pm$ 10 % bei einem gemessenen Druck

von $2 \cdot 10^{-4}$ Torr.

4. Durchführung der Messungen

Erste orientierende Messungen mit dem Massenspektrometer hatten zum Ziel, die Massenskala festzulegen. Es wurden dazu verschiedene Gase wie H_2O, D_2O, CO, CO_2, N_2, A, H_2 einzeln oder auch in Mischungen eingelassen und die Spektren aufgenommen. Im Falle der Spektren, die mit Emissionsspitzen aus Wolfram erhalten wurden, konnte nach Beckeys Untersuchungen [12] (siehe auch Kap.I/2) die Massenzuordnung so getroffen werden, daß für die erste intensive Linie im Wasserspektrum die Massenzahl 19 (H_3O^+) angenommen wird. In den Wasserspektren, die mit Emissionsspitzen aus Platin und Iridium erhalten wurden, traten im niedrigen Massenbereich zwei sich um eine Masseneinheit unterscheidende Linien auf. Hierfür ergab der Versuch mit einer Mischung aus H_2O und D_2O, daß es sich um die Massenzahlen 18 (H_2O^+) und 19 (H_3O^+) handelt. Die nach der allgemeinen Formel für einfach richtungsfokussierende Massenspektrometer berechneten Massenzahlen $M = (r/k)^2 \cdot H^2/U_o$, r = Bahnradius [cm], k = 143,6 = konst., H = Magnetfeldstärke [Gauß], U_o = Beschleunigungsspannung der Ionen [V], konnten nach dieser Festlegung entsprechend korrigiert werden. Der erhaltene Korrekturfaktor γ, der eine Apparatekonstante ist, wurde in die Formel zur Massenberechnung eingeführt ($M' = \gamma \cdot (r/k)^2 \cdot H^2/U_o$), und somit konnten die Massenzahlen für Spektren anderer Gase als Wasser auch eindeutig bestimmt werden.

Zur Aufnahme eines Spektrums wurde das Magnetfeld variiert und die Beschleunigungsspannung der Ionen konstant gehalten. Die zeitliche Änderung des Magnetstromes erfolgte nach einer e-Funktion, so daß die Linienbreite im gesamten Massenbereich annähernd konstant blieb.

Bei den Messungen der Feldemissions-Massenspektren fiel es auf, daß neben der Gesamtintensität auch die Intensitäten einzelner Linien untereinander sehr stark von der eingestellten Feldstärke an der Emissionsspitze abhängen. Es wurde deshalb zur Beschreibung des Verlaufs eines Spektrums die Feldstärke als der veränderliche Parameter gewählt. Der Einfluß der

Temperatur der Emissionsspitze auf die Spektren wurde nicht untersucht. Bei allen Messungen befand sich die Emissionsspitze auf Zimmertemperatur.

Die Untersuchungen der Ionisierung des Wassers an den verschiedenen Spitzenmetallen wurden mit Messungen des Gesamtionenstroms als Funktion der Feldstärke begonnen[+]. Dazu wurde die in Abb. 8 gezeigte Emissionsröhre verwendet. Gleichzeitig diente diese Röhre für einige Vorversuche zur Frage nach der Existenz negativer Ionen.

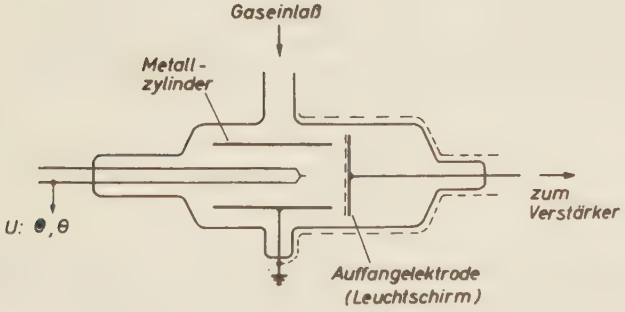


Abb. 8: Emissionsröhre zur Messung des Gesamtionenstroms.

Die Messungen mit dem Massenspektrometer wurden folgendermaßen durchgeführt: Nachdem durch entsprechend langes Evakuieren bei gleichzeitigem Ausheizen der Restgasdruck in der Apparatur $\leq 10^{-7}$ Torr betrug, wurde die Emissionsspitze mehrfach geglüht, bis ein genügend hoher Reinheitsgrad der Spitzenoberfläche gewährleistet war (Beobachtung des Feldelektronenbildes). Dann wurde die Strom-Spannungskennlinie zur Bestimmung des Spitzenradius aufgenommen (siehe Kap.III/1). Unmittelbar danach wurde H_2O bis zu Drucken von einigen

---

[+] Diese Messungen sind gemeinsam mit R. Vanselow durchgeführt worden.

10^{-4} Torr in die Ionenquelle eingelassen. Die Feldstärke an der Spitze wurde nun allmählich um kleine Beträge gesteigert und bei dem jeweils eingestellten Wert ein Spektrum aufgenommen. Auf diese Weise konnte sowohl der Einsatz der Ionenemission als auch die Abhängigkeit der Intensität einzelner Linien von der Feldstärke bestimmt werden. Infolge starker Ionenstromschwankungen mußten die Intensitäten mehrmals gemessen werden. Bei optimaler Transmission ($7{,}7 \cdot 10^{-4}$) wurden Schwankungen von $\pm$ 10 % gemessen; in anderen Fällen traten Schwankungen bis zu $\pm$ 20 % auf.

Diese starken Ionenstromschwankungen werden im Falle der Wasserionisierung vermutlich durch Sekundärprozesse wie Reaktionen zwischen OH-Radikalen bzw. dem dabei gebildeten Sauerstoff und Wolfram, Abbau von W-Oxydionen sowie bei Pt und Ir durch Rekombinationsreaktionen verursacht. Das ist das Ergebnis einer Diskussion zwischen Beckey, Drechsler und dem Verfasser.
Wie Beckey und Schütte [14] zeigen konnten, sind die relativen Schwankungen des Auffängerstromes umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Transmission:

$$\frac{\Delta i}{i} = \frac{1}{\sqrt{NT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{i/I}} \qquad (4)$$

(N = Zahl der Elementarstromstöße für den Gesamtstrom pro sec, T = Zeitkonstante des Meßgerätes, i = Gesamtauffängerstrom, I = Gesamtstrom von der Spitze, i/I = Transmission). D.h. je kleiner der Bereich der Spitze ist, der vom Auffänger "gesehen" wird, umso stärker übertragen sich die Elementarstromstöße auf den zu messenden Auffängerstrom. Von diesem Gesichtspunkt aus wäre eine Erhöhung der Transmission beim verwendeten Massenspektrometer wünschenswert.

Die bei der Messung des Gesamtionenstromes aufgetretenen Schwankungen waren wesentlich kleiner. Sie betrugen unmittelbar bei der Einsatzfeldstärke $\pm$ 1,5 % und im Bereich höherer Feldstärken $\pm$ 0,5 %.

Der Maximalwert, bis zu dem die Feldstärkeabhängigkeit gemessen werden konnte, hing von der Größe des Spitzenradius ab, da die Entstehungsspannung auf 15 kV begrenzt war. Z.B. bei einem Spitzenradius von 1000 Å betrug die maximal einstellbare Feldstärke ca. 230 MV/cm.

IV. Meßergebnisse und Diskussion[+)]

1. Messungen des Gesamtionenstroms bei den Systemen W/H_2O und Pt/H_2O

Bei der Messung der Feldstärkeabhängigkeit des Gesamtionenstroms wurde gefunden, daß der Ionenstrom oberhalb einer für das jeweilige System charakteristischen Grenzfeldstärke sprunghaft einsetzt. Dieses Ergebnis war nach den bisherigen theoretischen Beschreibungen der Feldionisierung von Gasen an Metalloberflächen [10,3] unerwartet. Für die Einsatzfeldstärken ergaben sich als Mittelwerte beim System W/H_2O 20 MV/cm, bei Pt/H_2O 61 MV/cm und bei Ir/H_2O 51 MV/cm[++)]. Die bei den Messungen aufgetretenen Abweichungen von den angegebenen Feldstärkemittelwerten betragen etwa $\pm$ 15 %. Fehlerquellen sind im wesentlichen die Bestimmung des Spitzenradius sowie der Spitzenform. Die Schwankungen der Werte für die Einsatzspannung betrugen bei derselben Spitze etwa $\pm$ 5 %.

Abb. 9 zeigt für die Systeme W/H_2O und Pt/H_2O den Verlauf des Gesamtionenstroms in Abhängigkeit von der Feldstärke. Bei beiden Messungen war sowohl der H_2O-Druck als auch der Radius der verwendeten W- bzw. Pt-Spitze angenähert der gleiche, so daß die beiden Kurven miteinander verglichen werden können. Wie man aus der Abb. 9 ersieht, sind die Sprunghöhen des Ionenstroms bei der Einsatzfeldstärke und auch der weitere Verlauf der Kurven für die beiden Systeme unterschiedlich. Beim System W/H_2O beträgt die Sprunghöhe etwa 3 Zehnerpotenzen, während beim System Pt/H_2O ein Anstieg um etwa 4 Zehnerpotenzen erfolgt. Im weiteren Verlauf steigt der Ionenstrom bei W/H_2O noch um etwa eine Zehnerpotenz, während er bei Pt/H_2O nur noch um den Faktor 2-3 anwächst, also wesentlich konstanter ist.

[+)] Aus Gründen der Priorität mit Genehmigung des Dekans, Prof. Dr. M. Richter, auszugsweise vorgetragen: Tagung der Phys. Ges., Bad Nauheim, April 1961. Zusammenfassung darüber in Phys.Verh. 12, 71 (1961).

[++)] Beim System Ir/H_2O wurden keine Messungen des Gesamtionenstroms durchgeführt. Der Wert der Einsatzfeldstärke wurde aus massenspektrometrischen Messungen ermittelt.

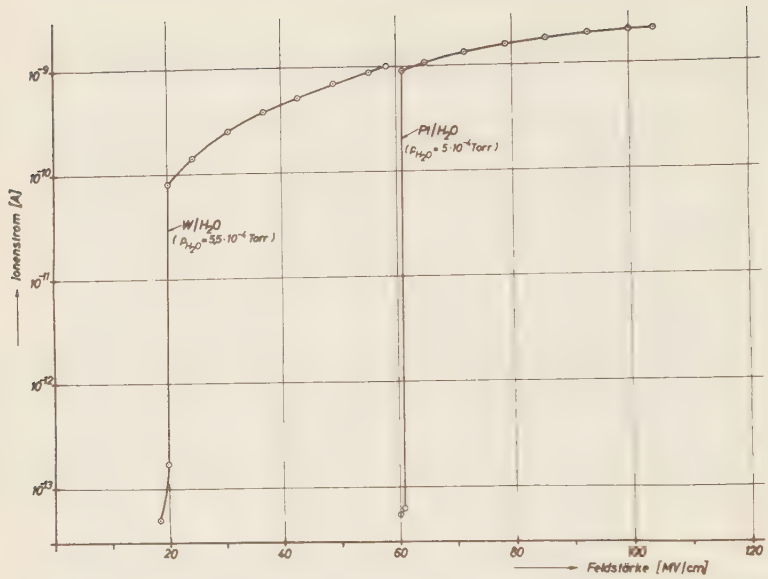


Abb. 9: Gesamtionenstrom in Abhängigkeit von der Feldstärke für die Systeme W/H_2O und Pt/H_2O, $r_W \simeq 2700$ Å, $r_{Pt} \simeq 2300$ Å.

Wurde beim gleichen System der Gesamtionenstrom als Funktion der Feldstärke bei verschiedenen H_2O-Drucken gemessen, so war die Feldstärke, bei der der sprunghafte Einsatz des Ionenstroms erfolgt, vom jeweiligen Gasdruck unabhängig. Abb. 10 zeigt dieses Meßergebnis für das System Pt/H_2O. Es wurden 3 Messungen durchgeführt, wobei der H_2O-Druck zwischen $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Torr und $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Torr variiert wurde. Außerdem ergab sich, daß die Ionenstromintensität etwa proportional zum Druck ist. Dies ist aus Abb. 11 zu entnehmen, wo der Ionenstrom als Funktion des Drucks für die Einsatzfeldstärke und für 110 MV/cm aufgetragen ist.

Das Verhalten des Ionenstroms bei der Einsatzfeldstärke wurde genauer untersucht. Aus den mit einem Kompensationsschreiber registrierten Ionenstromkurven konnte die Zeitabhängigkeit des Ionenstroms bei der Einsatzfeldstärke entnommen

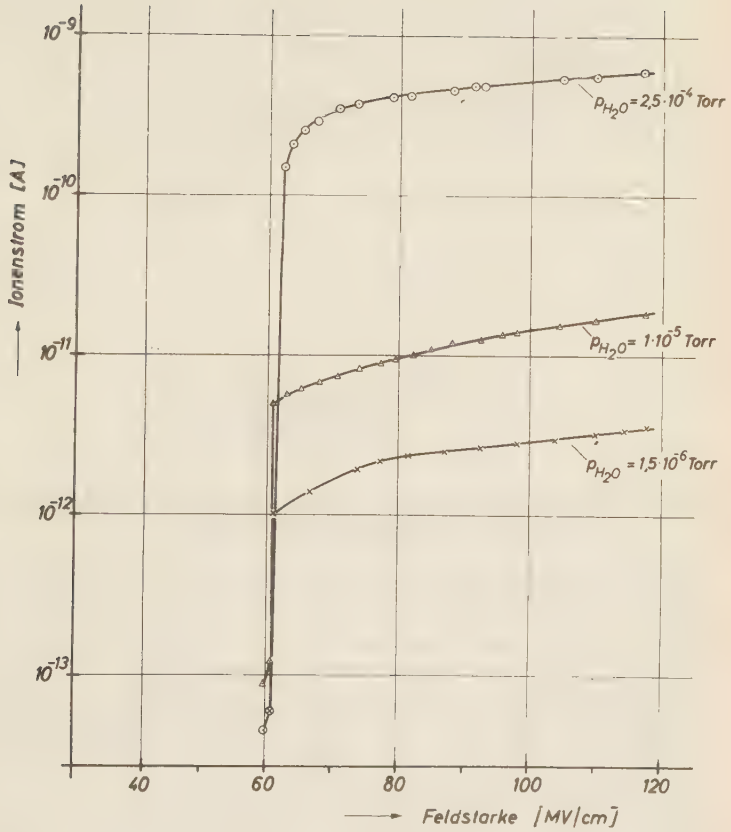


Abb. 10: Gesamtionenstrom für das System Pt/H_2O als Funktion der Feldstärke bei drei verschiedenen H_2O-Drucken

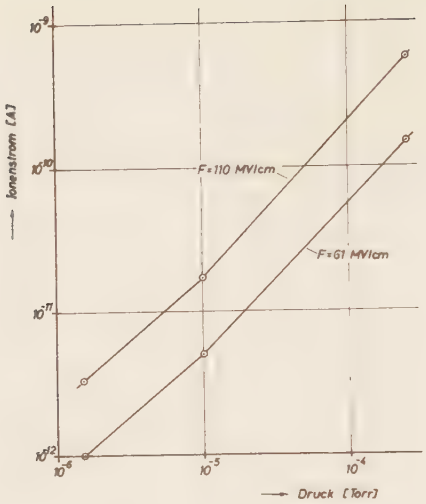


Abb. 11: Gesamtionenstrom als Funktion des H_2O-Drucks für zwei verschiedene Feldstärken (Pt/H_2O).

werden. Entsprechende Kurven sind in Abb. 12 für W/H_2O und Pt/H_2O gezeigt. Man erkennt, daß sich erst nach 60 sec der Endwert des Ionenstroms eingestellt hat und daß für beide Systeme die gleiche Zeitabhängigkeit besteht. Wurde nach erfolgtem Einsatz des Ionenstroms die Feldstärke zurückgeregelt, so nahm der Ionenstrom im Vergleich zu der relativ kurzen Anstiegszeit nunmehr in einer längeren Zeit ab. Für das System W/H_2O wurde eine wesentlich größere Abklingzeit gemessen als für das System Pt/H_2O. Abb. 13 zeigt für W/H_2O die Abnahme des Ionenstroms als Funktion der Zeit, wobei die Einsatzfeldstärke um 8,5 % unterschritten war. Da bis zur Einstellung eines konstanten Feldstärkewertes beim Zurückregeln der Spannung infolge kapazitiver Aufladungen eine gewisse Zeit erforderlich war, mußte der Beginn der Abklingkurve in Abb. 13 weggelassen werden. Für den Abfall des Ionenstroms von $3{,}7 \cdot 10^{-13}$–$6 \cdot 10^{-14}$ A wurden 37 Min. gemessen. Dagegen betrug bei Pt/H_2O bei Verringerung der Einsatzfeldstärke um 7 % die Abklingzeit für den Abfall des Ionenstroms von $7 \cdot 10^{-10}$–

$2 \cdot 10^{12}$ A nur etwa 1,5 Min. Es ergab sich ferner, daß je weiter der Ionenstromabfall fortgeschritten war eine um so stärkere Schwankung im Ionenstrom auftrat. In Abb. 13 erscheinen diese Schwankungen kleiner, da durch die Wahl der Zeitintervalle eine Mittelung erreicht wird. Im 10^{-14} A-Bereich wurden Schwankungen von $\pm$ 10 % gemessen, während am Anfang der Abklingkurve Schwankungen von $\pm$ 1,5 % auftraten. Dies gilt in entsprechender Weise auch für Pt/H_2O.

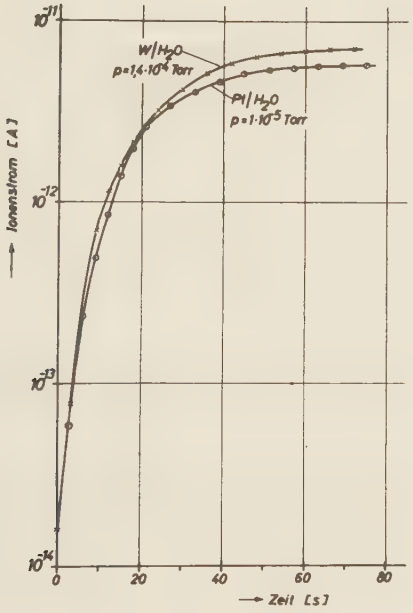


Abb. 12: Zeitabhängigkeit des Gesamtionenstromes bei der Einsatzfeldstärke für die Systeme W/H_2O und Pt/H_2O.

Die Abklinggeschwindigkeit sollte vom Grad der Unterschreitung der Einsatzfeldstärke abhängig sein (siehe Kap. IV/4c). Untersuchungen hierüber können jedoch erst durchgeführt werden, wenn Spannungsversorgungsgeräte mit geringerer Einstellzeit zur Verfügung stehen.

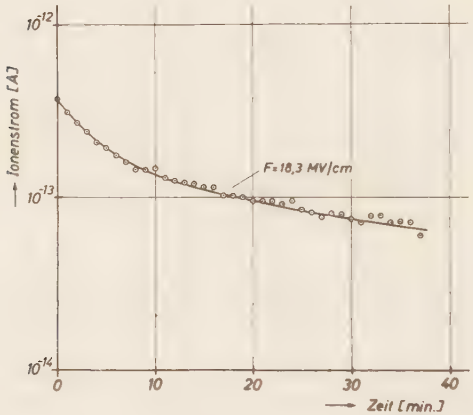


Abb. 13: Abnahme des Gesamtionenstroms als Funktion der Zeit nach Unterschreiten der Einsatzfeldstärke um 8,5 % (W/H_2O).

2. Das FE-Massenspektrum beim System W/H_2O

Beim System W/H_2O sind wesentliche Untersuchungen bereits von Beckey [12,13] durchgeführt worden. Nachdem jedoch der in Kap. IV/1 beschriebene sprunghafte Einsatz der Ionenemission festgestellt wurde, sind diese Messungen wiederholt und erweitert worden. Die Meßergebnisse wurden dabei als Funktion der Feldstärke und nicht wie bisher als Funktion der Ionenentstehungsspannung dargestellt, so daß den Aussagen eine allgemeinere Gültigkeit zukommt.

In Übereinstimmung mit Beckeys Ergebnissen wurden beim System W/H_2O die Ionen $H_3O^+(H_2O)_n$, n = 0, 1, 2, 3, nachge-

wiesen. H_2O^+-Ionen, die bei der Ionisierung aus im Dampf vorhandenen H_2O-Molekülen entstehen sollten, traten im Verhältnis zu H_3O^+ nur mit einer Intensität von $\leq 10^{-4}$ auf. Die Deutung für dieses Verhalten ist von Beckey angegeben worden: Das ausschließliche Auftreten von H_3O^+-Ionen und H_3O^+-Ionen mit assoziierten H_2O-Molekülen kann nur verstanden werden, wenn die Bildung dieser Ionen in einer Adsorptionsschicht erfolgt. Nur in einer solchen Schicht sind die Wahrscheinlichkeiten für die Bildungsreaktion von H_3O^+ bzw. für die Assoziationsreaktion groß genug, um die gemessenen Häufigkeiten erklären zu können. Insbesondere zeigt die von Beckey [12] gemessene Druckabhängigkeit für die Intensitäten der Linien des Wasserspektrums einen Verlauf proportional zum Druck, während bei Annahme von Gasphasenreaktionen zur Bildung der oben genannten Ionen je nach der Zahl der an der Reaktion beteiligten Moleküle eine quadratische Druckabhängigkeit für H_3O^+ bzw. für Assoziationsionen eine solche mit noch höherer Potenz auftreten sollte.

Abb. 14 zeigt die Abhängigkeit des Wasserspektrums von der Feldstärke. Die für die Messung verwendete Wolframspitze war [011]-orientiert. Der H_2O-Druck war während der Meßreihe konstant und betrug $2 \cdot 10^{-4}$ Torr. Die gestrichelt gezeichnete Kurve bedeutet die Gesamtintensität; sie wurde durch Summation der Teilströme erhalten. Der Verlauf der Summenkurve entspricht der in Abb. 9 gezeigten gemessenen Kurve für den Gesamtstrom. Betrachtet man die Teilströme, so bilden die Komponenten H_3O^+ und $H_3O^+(H_2O)$ den Hauptanteil des Gesamtstromes. Dagegen betragen bei der Einsatzfeldstärke die Häufigkeiten von $H_3O^+(H_2O)_2$ und $H_3O^+(H_2O)_3$ im Vergleich zu derjenigen von H_3O^+ nur etwa 10^{-2} bzw. 10^{-4}. Mit ansteigendem Feld geht der Anteil der zuletzt genannten Ionenarten zurück. Beckey fand bei entsprechenden, als Funktion der Ionenentstehungsspannung durchgeführten Messungen ein analoges Verhalten, so daß die von ihm in [12] angegebene Deutung übernommen werden konnte. Wie nämlich in einer Arbeit von Wicke, Eigen und Ackermann [26] beschrieben ist, führen Berechnungen über die Bindung des Wasserstoffs im H_3O^+ zu einer symmetrischen Pyramidenstruktur für dieses Ion

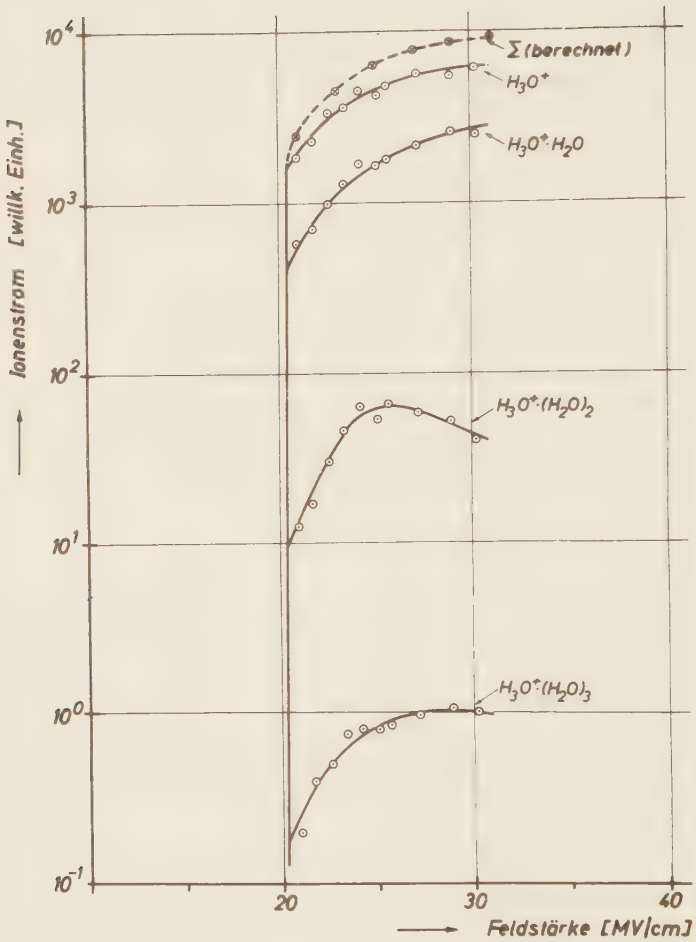


Abb. 14: FE-Massenspektrum des Wassers in Abhängigkeit von der Feldstärke (F_{plan}) für das System W/H_2O, p=2·10^{-4} Torr, W [011]-orientiert.

mit OH-Valenzwinkeln von 105 bis 110°, wobei die drei Wasserstoffpartikel gleichartig an den Sauerstoff gebunden sind. An jedes dieser Wasserstoffatome können sich über Wasserstoffbrücken H_2O-Moleküle anlagern. Ihre Anordnung innerhalb des $H_3O^+(H_2O)_3$-Komplexes ist entsprechend der H_3O^+-Struktur gleichfalls pyramidal. Das bedeutet, daß die Richtung der Dipolmomente der Komponenten dieses Komplexes nicht übereinstimmen. Ein starkes elektrisches Feld, wie es hier vorliegt, wird daher diese Dipolmomente auszurichten suchen, wodurch die Bildung der Assoziationsionen gestört wird, so daß erstens die niedrigen Assoziationsionen bevorzugt auftreten werden und zweitens ein Abfall namentlich der höheren Assoziationsionen mit steigendem Feld eintreten muß.

Eine Ionisierung von OH-Radikalen, die bei der Bildung der H_3O^+-Ionen entstehen sollten, konnte sowohl hier als auch bei den von Beckey durchgeführten Messungen nur in äußerst geringen Spuren festgestellt werden. Beckey [12] nimmt an, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit für ein OH-Radikal geringer ist als für ein H_2O-Molekül und daß außerdem die OH-Radikale chemisch abreagieren können. Auf Grund der hier im Bereich großer Massenzahlen erhaltenen Spektren konnte gezeigt werden, von welcher Art die bisher nur vermuteten chemischen Reaktionen sind. Es traten nämlich im FE-Massenspektrum des Wassers zusätzlich zu den bisher genannten Ionenarten noch Wolframoxydionen und Wolframoxydionen mit angelagerten H_2O-Molekülen in verschiedenen Oxydations- und Ionisierungsstufen auf. Die Bildung solcher Oxyde kann erklärt werden, wenn für die OH-Radikale innerhalb der Adsorptionsschicht eine Rekombinationsreaktion angenommen wird. Bei dieser Reaktion sollte neben H_2O naszierender Sauerstoff entstehen, der wegen der großen Sauerstoffaffinität des Wolframs unter Oxydbildung weiterreagiert. Sobald das Wolframoxyd die Oberfläche als Ion verläßt, kann der Oxydationsschritt sich wiederholen, so daß während der Wasserionisierung ein laufender Abbau stattfindet. Wie bereits in Kap. I/3 erwähnt, haben E. W. Müller und Mulson [17,3] in Feldionenmikroskopen bei Vorhandensein von Wasserdampf ebenfalls einen dauernden Abbau (sog."Wasserätzeffekt") beobachtet. Die

Autoren führten diesen Effekt auf chemische Reaktionen zwischen H_2O und der Wolframoberfläche zurück, konnten jedoch über die Art der emittierten Ionen keine Aussagen machen.

Die massenspektrometrisch nachgewiesenen Ionen sind in Tab. II zusammengestellt. Die Tabelle enthält Ionen aus zwei bei verschiedener Feldstärke aufgenommenen Spektren. Spektrum 1 wurde bei etwa 22 MV/cm und Spektrum 2 bei etwa 30 MV/cm erhalten. Diese Feldstärkewerte gelten für die vor der Messung verrundeten Spitzenoberflächen. Beim Abbau treten, wie weiter unten näher ausgeführt ist, lokal Aufrauhungen ein, so daß über die effektiven Feldstärkewerte keine zuverlässigen Aussagen gemacht werden können. Das Spektrum 1 wurde bis zur Massenzahl 720 gemessen, während das Spektrum 2, das bei einer größeren Ionenbeschleunigungsspannung aufgenommen wurde, nur bis zur Massenzahl 345 gemessen werden konnte. Bei den Häufigkeitswerten ist die gleiche Einheit wie in Abb. 14 zu Grunde gelegt. Infolge der Statistik bei den Abbauvorgängen schwankten die Häufigkeitswerte sehr stark; sie geben deshalb die Verteilung nur näherungsweise wieder. Der H_2O-Druck war bei beiden Spektren gleich und betrug $3 \cdot 10^{-4}$ Torr. Die W-Isotope waren infolge der in diesem Massenbereich zu geringen Auflösung nicht voneinander getrennt, so daß Liniengruppen im Spektrum auftraten. Zur Identifizierung dieser Gruppen wurde zunächst nach der in Kap. III/4 angegebenen Formel die Massenskala berechnet. Daraus ergab sich, daß die Breite der gemessenen Liniengruppen jeweils etwa 4 Massenzahlen entsprach. Über einen solchen Massenbereich sind die W-Isotope verteilt. Die Massenzahlen der Liniengruppen stimmten jedoch nicht mit den Massenzahlen für Wolfram überein, sondern wiesen auf Wolframverbindungen hin. Eine Anzahl von Liniengruppen konnte gedeutet werden, wenn einfach geladene W-Ox_ydionen in verschiedenen Ox_ydationszuständen angenommen wurden. Mehrere periodisch auftretende Liniengruppen, die sich jeweils um etwa 18 Masseneinheiten unterschieden, wurden als Oxydionen mit angelagerten H_2O-Molekülen gedeutet. Weitere noch verbleibende Liniengruppen konnten erst identifiziert werden, nachdem auch mehrfach geladene Ionen bei der Deutung mitberücksichtigt wurden. Die dabei erhaltenen Ionenarten

Tab. II: Wolframoxydionen, die beim Feldabbau des W-Spitzenkristalls in Gegenwart von H_2O neben den in Abb. 14 genannten Ionen auftreten. (Feldstärke beim Spektrum 1 kleiner als beim Spektrum 2).

Einfach gelad. Ionen	Häufigkeit [Skt.] Spektrum 1	2	Zweifach gelad. Ionen	Häufigkeit [Skt.] Spektrum 1	2	Dreifach gelad. Ionen	Häufigkeit [Skt.] Spektrum 1	2
WO^+		0,7	WO_2^{++}		0,7	$(4WO_2 \cdot H_2O)^{+++}$		1,5
WO_2^+		0,7	WO_3^{++}		3	$4WO_3^{+++}$	1,2	15,0
WO_3^+	1,2	29	$(WO_3 \cdot H_2O)^{++}$		3	$(4WO_3 \cdot H_2O)^{+++}$	0,5	2,5
$(WO_3 \cdot H_2O)^+$	1,5	8,5	$(WO_3 \cdot 4H_2O)^{++}$		0,7	$(4WO_3 \cdot 2H_2O)^{+++}$	0,3	
$(WO_3 \cdot 2H_2O)^+$	0,6	1,8				$(4WO_3 \cdot 5H_2O)^{+++}$	0,5	
$(WO_3 \cdot 3H_2O)^+$	0,3	2,5	$(WO_3 \cdot WO_2)^{++}$	0,5	4,0			
$(WO_3 \cdot 4H_2O)^+$	0,6	7,5	$(2WO_3 \cdot H_2O)^{++}$	1,4	15,0	$5WO_3^{+++}$	0,5	
						$(5WO_3 \cdot H_2O)^{+++}$	0,5	
$2WO_3^+$	1,1		$3WO_3^{++}$	0,95		$(5WO_3 \cdot 2H_2O)^{+++}$	0,4	
$(2WO_3 \cdot H_2O)^+$	0,3		$(3WO_3 \cdot H_2O)^{++}$	0,8		$(5WO_3 \cdot 3H_2O)^{+++}$	0,5	
$(2WO_3 \cdot 2H_2O)^+$	0,3		$(3WO_3 \cdot 2H_2O)^{++}$	0,4		$(5WO_3 \cdot 4H_2O)^{+++}$	0,5	
$(2WO_3 \cdot 3H_2O)^+$	0,3		$(3WO_3 \cdot 3H_2O)^{++}$	0,4				
$(2WO_3 \cdot 4H_2O)^+$	0,3		$(3WO_3 \cdot 4H_2O)^{++}$	0,5				
$3WO_3^+$	0,4		$(4WO_2 \cdot 3H_2O)^{++}$	0,8				
$(3WO_3 \cdot H_2O)^+$	0,3		$(4WO_3 \cdot H_2O)^{++}$	0,65				
			$(4WO_3 \cdot 3H_2O)^{++}$	1,0				
			$(5WO_2 \cdot H_2O)^{++}$	0,8				
			$5WO_3^{++}$	0,3				
			$(5WO_3 \cdot H_2O)^{++}$	0,6				
			$(5WO_3 \cdot 2H_2O)^{++}$	0,2				
			$(5WO_3 \cdot 4H_2O)^{++}$	0,3				

waren in ihrer Zusammensetzung teils mit den einfach geladenen Ionen identisch, teils hatten sie bei ähnlicher Struktur einen höheren Polymerisationsgrad. Die so durchgeführte Deutung gibt erstmalig Aufschluß über die Ionenarten, die bei einer durch ein elektrisches Feld hervorgerufenen Ätzung der Metalloberfläche entstehen.

Die in den WO_3-Komplexen enthaltene Sauerstoffmenge ist im Vergleich zu der nach Abb. 14 zu erwartenden Menge etwa um einen Faktor 6 bis 10 zu niedrig. Die Deutung ist nicht sicher. Möglicherweise ist das Mengenverhältnis der $H_3O^+(H_2O)_n$-Komplexe zu den WO_3-Komplexen für scheitelnahe Gebiete der Spitze größer als für die vom Spektrometer nicht erfaßten scheitelferneren Gebiete. Das kann auf einer leichteren Beweglichkeit der $H_3O^+(H_2O)_n$-Komplexe im Feld auf der Oberfläche beruhen.

In beiden Spektren traten einfach, zweifach und dreifach geladene Ionen auf. Betrachtet man zunächst das bei niedriger Feldstärke aufgenommene Spektrum 1, so kann man die erhaltenen Ionen bis auf einige Ausnahmen zu $[(WO_3)_x \cdot (H_2O)_y]^{n+}$, $x = 1, 2, 3, 4, 5$; $y = 0, 1, 2, 3, 4$; $n = 1, 2, 3$ zusammenfassen.

Diese Ionen sind als Hydrate des polymeren WO_3 geschrieben. Aus den hier durchgeführten Messungen kann eine derartige Schlußfolgerung nicht gezogen werden. Die Ionen könnten bei gleicher Bruttoformel auch als Hydroxyde (z.B. statt $[WO_3 \cdot H_2O]^+ \longrightarrow [WO_2(OH)_2]^+$) geschrieben werden. Es ist aber durch Untersuchungen im UR und mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz [27,28] nachgewiesen worden, daß die sogenannte feste Wolframsäure H_2WO_4 keine Hydroxylgruppen enthält und deswegen als Hydrat aufzufassen ist. Da hier die Ionisierung aus dem adsorbierten (festen) Zustand erfolgt, ist die oben angegebene Schreibweise gerechtfertigt.

Die Reaktionen laufen also unter den Feldstärkebedingungen beim Spektrum 1 bis zum WO_3 mit nachfolgender Polymerisation und Wasserassoziation. In dem bei höherer Feldstärke aufgenommenen Spektrum 2 nehmen einerseits die Häufigkeiten der Ionen insgesamt zu und andererseits treten nun auch WO_2- und WO-Ionen im Spektrum auf. Zur Deutung dieses Verhaltens wird angenommen, daß das an der Oberfläche gebildete Wolframoxyd eine schwächere Bindung zum W-Gitter hat als die ursprüng-

lichen W-Atome. Insbesondere sollten sich danach je nach der Zahl der Valenzen, die ein Oberflächenbaustein bei der Oxydation betätigt hat, für die verschiedenen Oxyde unterschiedliche Bindungsstärken ergeben. Beim niedrigen Feld (Spektrum 1) erfolgt daher der Abbau von WO_3 bzw. von Polymeren des WO_3, bei denen die Bindung an das W-Gitter maximal geschwächt ist. Dagegen können bei höheren Feldstärken (Spektrum 2) auch stärker gebundene Oxyde wie WO_2 und WO abgebaut werden. Die Zunahme der Häufigkeiten im Spektrum 2 wird auf eine erhöhte Abbaugeschwindigkeit zurückgeführt, abgesehen von der größeren Zahl von H_2O-Molekülen, die bei Erhöhung der Feldstärke auf die Spitzenoberfläche auftreffen (siehe Kap. IV/4a). Die Lockerung der Bindung sollte auch eine Oberflächenwanderung der W-Oxyde ermöglichen, wodurch der hohe Polymerisationsgrad der abgebauten Ionen erklärt werden könnte.

Der Abbau beginnt unmittelbar nach dem Einsatz des Wasserionenstroms. Es muß angenommen werden, daß damit eine Aufrauhung der W-Oberfläche verbunden ist, denn der in Kap.IV/1 genannte Wert von 20 MV/cm für die Einsatzfeldstärke konnte nur dann reproduzierbar gemessen werden, wenn jedesmal von einer sauberen und durch Tempern geglätteten Spitzenoberfläche ausgegangen wurde. War die W-Spitze schon einmal für ein Spektrum benutzt worden, so setzte der Ionenstrom bei kleineren Feldstärken (F_{plan}) ein. Durch den Abbau sind demnach Gebiete höherer Lokalfeldstärke entstanden. Diese können entweder auf die Bildung von Oxydkristalliten oder auf ungleichmäßigen Angriff und Abbau der Oberfläche zurückgeführt werden.

Bei den Versuchen zur Messung des Gesamtionenstroms konnten Kristallite im Ionenbild direkt beobachtet werden. Die für Strommessungen konstruierte Versuchsröhre (siehe Abb. 8) eignete sich jedoch nicht für photographische Aufnahmen dieser Ionenbilder. Die Versuche wurden deshalb in einem Feldionenmikroskop wiederholt. Um stillstehende Ionenbilder zu erhalten, mußten die Versuchsbedingungen noch etwas abgewandelt werden. Zunächst wurde die W-Spitze mit flüssiger Luft gekühlt und das Feldionenmikroskop mit H_2O betrieben. Abb. 15a

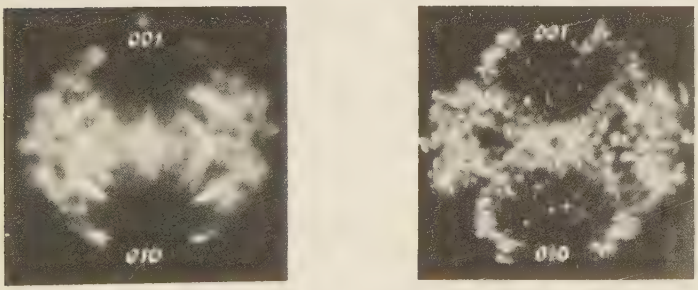
zeigt den erhaltenen typischen Oberflächenzustand. Mit Ausnahme der Gebiete um {001} ist die gesamte Oberfläche aufgerauht. Im Bild sind einige helle Streifen erkennbar, die vermutlich auf höhere Stufen zurückzuführen sind. Ähnliche Aufrauhungen zeigen sich bei der Feldverdampfung bei solchen Temperaturen, bei denen eine nennenswerte Oberflächenwanderung auftritt [40,41]. Im Anschluß an den in Abb. 15 a gezeigten Zustand wurde der Wasserdampf abgepumpt und Wasserstoff zur Abbildung verwendet+). Dadurch wurde der durch H_2O-Einwirkung hervorgerufene Oberflächenabbau abgestoppt, aber die Aufrauhung blieb im wesentlichen erhalten. Abb. 15 b zeigt eine solche Aufnahme. Die durch H_2O verursachte Strukturänderung ist infolge der besseren Abbildungseigenschaften des Wasserstoffs jetzt genauer zu erkennen. Nach dem Abbildungsmechanismus im Feldionenmikroskop ragen die hell erscheinenden Flächengebiete aus der Oberfläche heraus. Die an diesen Rauhigkeiten herrschenden Lokalfeldstärken sind sowohl für die Feldverdampfung der W-Oxyde als auch für die Feldionisierung des Wassers maßgebend. Die in Abb. 14 wiedergegebenen Messungen wurden bei 30 MV/cm abgebrochen, einerseits weil der Grobfeinfaktor nicht ausreichend genau bekannt ist und andererseits weil bei höheren Feldstärken der Abbau der Spitze so rasch verläuft, daß auch mit einer Änderung der Planfeldstärke gerechnet werden muß.

Über die Vorgänge, die zu den verschiedenen Ionisierungsstufen beim Abbau der W-Oxyde führen, kann nur wenig ausgesagt werden. Es könnten bei der Feldverdampfung zunächst einfach geladene Ionen entstehen. Dabei wird es von der Art der Bindung abhängen, ob direkte Ionenverdampfung oder zuerst Desorption und nachfolgend Ionisierung erfolgt. Durchlaufen diese einfach geladenen Ionen danach noch entsprechend hohe Felder, wie sie vor lokalen Rauhigkeiten vorliegen können, so wird je nach der Ionisierungsspannung der verdampfenden Bausteine auch Mehrfachionisierung möglich sein. Es ist

---

+) Die Verwendung von Wasserstoff zur Abbildung der von H_2O erzeugten Oberflächenstruktur geschah auf Vorschlag von G. Pankow.

jedoch nicht auszuschließen, daß die Verdampfung auch direkt als mehrfach geladenes Ion erfolgen könnte. Keine der genannten Größen, wie die Art der Bindung, die Größe der lokalen Feldstärke und die Ionisierungsspannung der verdampfenden Bausteine sind hinreichend bekannt. Es liegen lediglich die Appearance-Potentiale für einfach geladene Ionen von den Oxyden WO, WO_2 und WO_3 vor [30]. Sie betragen für WO 9,1eV, für WO_2 9,9eV und für WO_3 11,7eV. Die Ionisierungsspannungen, die im allgemeinen kleiner als die A.P. sind, liegen somit unter der Ionisierungsspannung von Wasser (I_{H_2O}= 12,5eV). Danach wären die Bedingungen für Einfachionisierung gegeben, wenn annähernd gleiche Bindungskräfte für die aus H_2O gebildeten Ionen und die W-Oxyde angenommen werden.



a b

Abb. 15: Oberflächenzustand einer Wolframspitze, an der Ionisierung von Wasserdampf stattgefunden hat, abgebildet im Feldionenmikroskop.
a): Abbildungsgas Wasserdampf, $p = 1 \cdot 10^{-3}$ Torr, Spitzentemperatur $\simeq 80^{0}K$.
b): dieselbe Oberfläche wie bei a), jedoch mit Wasserstoff abgebildet, $p = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Torr, Spitzentemperatur $\simeq 80^{0}K$.

3. Das FE-Massenspektrum bei den Systemen Pt/H_2O und Ir/H_2O

Bei Verwendung von Pt-Spitzen ergaben sich im FE-Massenspektrum des Wassers gegenüber dem Massenspektrum beim System W/H_2O wesentliche Unterschiede. In Abb. 16 ist der Intensitätsverlauf für die gefundenen Ionenarten in Abhängigkeit von der Feldstärke dargestellt. Bei dieser Messung betrug der H_2O-Druck $1 \cdot 10^{-4}$ Torr. Zum Vergleich mit der in Abb. 9 gezeigten gemessenen Gesamtstromkurve enthält die Abb. 16 außerdem die Kurve für die Summe aller Teilströme (gestrichelt gezeichnet). In beiden Fällen zeigt der Gesamtstrom mit zunehmender Feldstärke einen schwachen Anstieg.

Bei der Einsatzfeldstärke treten die Ionen $H_3O^+(H_2O)_n$, n = 0,1,2, auf. $H_3O^+(H_2O)_3$ wurde nicht nachgewiesen. Im weiteren Verlauf ist die H_3O^+-Intensität nur wenig von der Feldstärke abhängig, während die Intensitäten von $H_3O^+(H_2O)$ und $H_3O^+(H_2O)_2$ mit steigender Feldstärke sehr stark absinken. Bereits in Kap. IV/2 wurde der Abfall der Assoziationsionen durch die mit steigender Feldstärke eintretende Ausrichtung der Einzeldipole in den $H_3O^+(H_2O)_n$-Komplexen erklärt. Da im Vergleich zu W/H_2O die Feldstärken hier höher liegen, tritt dieser Effekt in viel stärkerem Maße auf, so daß insbesondere auch das Fehlen von $H_3O^+(H_2O)_3$ verständlich erscheint. Die Bildung der genannten Ionenarten kann ebenso wie beim System W/H_2O nur in einer Adsorptionsschicht erfolgen.

Mit zunehmender Feldstärke treten im Gegensatz zum System W/H_2O zwei weitere Ionenarten, H_2O^+ und O_2^+, auf. Der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Feldstärke ist für diese beiden Linien ähnlich; beide Kurven steigen zunächst stark an und streben oberhalb 85 MV/cm einem Sättigungswert zu. An den Linienprofilen konnte im durchmessenen Feldstärkebereich keinerlei Feldverbreiterung festgestellt werden, die eine Ionisierung vor Erreichen der Spitze andeuten würde. Die Bildung dieser beiden Ionenarten kann deshalb ebenfalls nur in der Adsorptionsschicht auf der Spitzenoberfläche erfolgen. Durch Vorversuche war sichergestellt, daß O_2 nicht im Restgas vorhanden war. Ebenso wie beim System W/H_2O wurden auch hier OH-Radikale nur in sehr geringen Spuren nachgewiesen. Außerdem traten im gemessenen Feldstärkebereich keine Pt-Oxydionen

sowie damit verbundene Aufrauhungsprozesse an der Spitzenoberfläche auf. Die Einsatzfeldstärke konnte deshalb auch dann reproduzierbar gemessen werden, wenn die Meßreihen unmittelbar aufeinander folgten. Das war z.B. in Abb.10 der Fall.

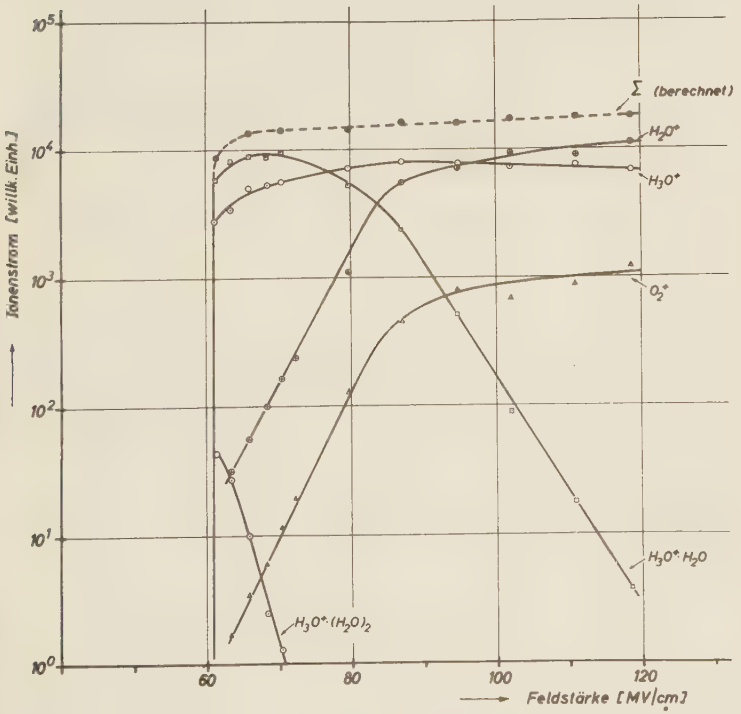


Abb. 16: FE-Massenspektrum des Wassers in Abhängigkeit von der Feldstärke für das System Pt/H_2O, $p = 1 \cdot 10^{-4}$ Torr, Pt [001]- bzw. [111]-orientiert.

Es besteht die Frage, ob die Ionenbildung an verschiedenen Kristallflächen in unterschiedlicher Weise erfolgt. Die ins Spektrometer eintretenden Ionen werden an sich an mehreren Flächenarten gebildet. Wegen der geringen Transmission von $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ sollten jedoch die gemessenen Ionen bevorzugt aus dem Bereich der zentralen Fläche stammen. Um wenigstens den Einfluß an zwei verschiedenen Flächen zu untersuchen, wurden für die Messungen Pt-Spitzen mit [001]- und [111]-Orientierung verwendet. Sowohl (001) als auch (111) sind im kubisch flächenzentrierten Gitter dichtgepackte Gleichgewichtsflächen im Stranski'schen Sinne [42,43]. In den Spektren, die mit Pt-Spitzen der genannten Orientierung erhalten wurden, konnten weder im Intensitätsverlauf noch bei den aufgetretenen Linien Unterschiede innerhalb eines Fehlers von $\pm$ 15 % festgestellt werden.

Für die Bildung der Ionenarten, die im FE-Massenspektrum des Wassers beim System Pt/H_2O auftraten, wird die folgende Deutung angenommen.

Nach Überschreiten der Einsatzfeldstärke finden ebenso wie beim System W/H_2O die H_3O^+-Bildungsreaktion sowie Assoziationsreaktionen statt. Wie in Kap. IV/5 noch ausgeführt wird, ist die H_3O^+-Bildungsreaktion als eine Ionen-Molekül-Reaktion zwischen einem primär durch das Feld in der Adsorptionsschicht erzeugten H_2O^+-Ion und einem neutralen adsorbierten H_2O-Molekül aufzufassen. Danach ergibt sich

$$2H_2O_{ads.} \xrightarrow{\text{Feld}} H_3O^+ + OH + 1e \quad . \qquad (5)$$

Nachfolgend reagiert ein Teil der nach Gl. (5) gebildeten H_3O^+-Ionen mit adsorbierten H_2O-Molekülen, wobei die bereits genannten Assoziationsionen erzeugt werden. Die nach Gl. (5) mitentstehenden OH-Radikale sollten in ebenso großer Zahl wie die H_3O^+-Ionen auftreten. Dies wurde jedoch nicht gemessen. Zur Erklärung wird innerhalb der Adsorptionsschicht eine Rekombinationsreaktion angenommen, bei welcher aus den OH-Radikalen H_2O und O entsteht. Das so gebildete H_2O kann

wiederum nach Gl. (5) reagieren. Da O^+-Ionen im Spektrum ebenfalls nicht auftraten, ist eine weitere Rekombinationsreaktion anzunehmen, bei der aus dem atomaren Sauerstoff O_2 gebildet wird. O_2 wurde als Ion im Spektrum gemessen. Die zuletzt genannte Teilreaktion wird möglicherweise deswegen erfolgen können, weil O_2 im Vergleich zu O eine kleinere Ionisierungsspannung besitzt (I_{O_2} = 12,5 eV, I_O = 13,55 eV). Eine mögliche oberflächliche Oxydation des Platins durch den zuerst gebildeten atomaren Sauerstoff sollte sehr bald zum Stillstand kommen, da keine Pt-Oxydionen im Spektrum auftraten.

Nimmt man an, daß eine Ionisierung aller bei den Rekombinationsreaktionen auftretenden Moleküle erfolgt, so ergibt sich aus Gl. (5) und mit den genannten Annahmen:

$$6\ H_2O_{ads.} \xrightarrow{\text{Feld}} 4\ H_3O^+ + O_2^+ + 6\ e \qquad (5a)$$

Danach sollte das Verhältnis $H_3O^+ : O_2^+ = 4 : 1$ betragen. In der Tat nähern sich mit steigender Feldstärke die gemessenen Intensitätsverhältnisse diesem Wert (vergl.Abb. 16). Bei 120 MV/cm liegt das Verhältnis bereits bei 4 : 0,57.

Im Gebiet niedriger Feldstärke ergeben sich geringere O_2^+-Anteile. Bei 62 MV/cm, in der Nähe der Einsatzfeldstärke, ist $H_3O^+ : O_2^+ = 4 : 6{,}7\cdot10^{-4}$. Das kann folgendermaßen gedeutet werden. Die Moleküle der Adsorptionsschicht sollten tangential zur Metalloberfläche beweglich sein. Sie besitzen im Feld zusätzlich eine Polarisationsenergie des Betrages $\mu F + \alpha/2 \cdot F^2$ (μ = Dipolmoment, α = Polarisierbarkeit, F = Feldstärke). Dementsprechend werden Moleküle mit großer Polarisationsenergie auf der Oberfläche in Bereiche höherer Feldstärke, d.h. zum Scheitel hin, wandern, während umgekehrt solche mit kleinerer Energie in scheitelfernere Gebiete abgedrängt werden. Für die hier zu betrachtenden Moleküle H_2O und O_2 ist: $\mu_{H_2O} = 1{,}84$ D, $\alpha_{H_2O} = 1{,}57\cdot10^{-24}$ cm^3, $\mu_{O_2} = 0$, $\alpha_{O_2} = 1{,}54\cdot 10^{-24}$ cm^3. Die Polarisationsenergie von Sauerstoff ist also

stets kleiner als die des Wassers, d.h. O_2 sollte nach seiner Entstehung in scheitelfernere Gebiete abgedrängt werden. Da im Spektrum vorzugsweise Moleküle des scheitelnahen Bereichs erscheinen, wäre damit eine geringer gemessene O_2^+-Intensität grundsätzlich verständlich.

Es ergibt sich jedoch die Frage, weshalb die genannte Oberflächenwanderung, die eigentlich im gesamten Feldstärkebereich auftreten sollte, nur im Bereich niedriger Feldstärken die O_2^+-Intensität beeinflußt. Die Erklärung für dieses Verhalten folgt aus einer Diskussion über zu erwartende Schichtdicken für die H_2O-Adsorption, woraus sich zugleich ein Hinweis dafür ergibt, in welcher Tiefe der Schicht die O_2-Moleküle entstehen.

Im Gebiet der Einsatzfeldstärke ist mit einer mehrmolekularen H_2O-Bedeckung zu rechnen, da noch Ionen wie $H_3O^+ \cdot (H_2O)_2$ im Spektrum auftreten, die eine Mindestschichtdicke von etwa 2 Moleküldurchmessern zu ihrer Bildung benötigen. Nach den Ausführungen in Kap. IV/4b (siehe S.59-60) kann Ionisierung durch Tunneleffekt nicht beliebig nahe an der Metalloberfläche erfolgen, sondern die Moleküle müssen sich mindestens in einem durch Gl.(7a) definierten Abstand befinden, der zugleich die Schichtdicke bestimmt. Dieser kritische Abstand ist von der Feldstärke abhängig, und zwar nimmt er mit ansteigendem Feld ab. Dies gilt ebenso für die Schichtdicke, die demnach bei niedriger Feldstärke größer ist als bei hoher Feldstärke. Läßt man zunächst die mögliche Oberflächenwanderung außer acht, so könnte bei niedrigem Feld, d.h. große Schichtdicke, O_2 an der Oberfläche der Adsorptionsschicht oder im Inneren der Adsorptionsschicht bzw. sogar auf der Metalloberfläche entstehen. Würde O_2 an der Oberfläche der Adsorptionsschicht gebildet, wo auch die Ionisierung von H_2O erfolgt, so sollte O_2, da es die gleiche Ionisierungsspannung wie H_2O besitzt, auch im Gebiet der Einsatzfeldstärke in der nach Gl.(5a) erwarteten Menge auftreten. Da dies nicht gemessen wurde, ist anzunehmen, daß O_2 innerhalb der Adsorptionsschicht gebildet wird. Dort ist keine Ionisierung möglich. Dagegen kann in um so stärkerem Maße die weiter oben genannte, durch Feldeinfluß erzwungene Ober-

flächenwanderung stattfinden, die demnach vorzugsweise innerhalb der Schicht und nicht an deren Oberfläche erfolgen sollte.

Bei hohen Feldstärken hingegen ist mit einer geringen, etwa monomolekularen Schichtdicke zu rechnen. Das bedeutet, daß die Ionisierungszone der H_2O-Moleküle und der Entstehungsbereich von O_2 zusammenfallen. Die O_2-Moleküle werden daher ionisiert, bevor sie unter Feldeinfluß nennenswert abwandern können.

Für die nach Abb. 16 im gemessenen Feldstärkebereich zuerst stark und dann schwächer ansteigende Intensität der H_2O^+-Ionen wird angenommen, daß es sich hierbei um direkt aus H_2O gebildete Ionen handelt. Diese Ionen waren bereits in Gl.(5) als Primärionen angenommen worden. Zur Erklärung des feldstärkeabhängigen Verlaufs werden wie schon bei O_2 wiederum die unterschiedlichen Schichtdicken herangezogen. Im Gebiet der Einsatzfeldstärke wird der größte Teil der primären H_2O^+-Ionen über die Ionen-Molekül-Reaktion (Gl. (5)) weiterreagieren können, da infolge größerer Schichtdicke auch die Zahl der zur Verfügung stehenden Reaktionspartner groß ist. Bei hohen Feldstärken hingegen wird die Zahl der neutralen adsorbierten H_2O-Moleküle abnehmen, so daß die Intensität der primären H_2O^+-Ionen dann stark ansteigen kann. Im Sättigungsgebiet ($\geq$100 MV/cm) wird die H_2O^+-Intensität durch die Zahl der auf die Spitze auftreffenden H_2O-Moleküle begrenzt. Wie in Kap. IV/4a noch ausführlich dargestellt wird, wächst diese Zahl bei konstantem H_2O-Druck bei steigender Feldstärke. Daher sollte ein Anstieg der H_2O^+-Intensität auch noch im Sättigungsgebiet erwartet werden.

Mehrere Ionenarten, die teils bei niedrigen teils erst bei höheren Feldstärken mit relativ geringer Intensität auftraten (in Abb. 16 nicht eingezeichnet) weisen auf Zwischenprodukte sowohl bei der H_3O^+-Bildungsreaktion als auch bei der angenommenen OH-Rekombinationsreaktion sowie auf weniger häufige Ionen-Molekül-Reaktionen hin. Es sind dies die Massen 33 (O_2H^+), 34 ($H_2O_2^+$), 35 ($H_2O^+ \cdot OH$) und 36 ($H_2O^+ \cdot H_2O$). In

Abb. 17 sind entsprechende Ausschnitte aus zwei bei verschiedener Feldstärke aufgenommenen Spektren gezeigt. Aus dem Vergleich des bei 70 MV/cm und bei 88 MV/cm erhaltenen Spektrums ergibt sich: Die Intensitäten der Massen 33, 34 und 35 steigen zusammen mit der Intensität der Masse 32 (O_2^+) an, während die Masse 36 stärker auftritt, solange für diejenigen Ionen, die H_3O^+ enthalten, eine große Intensität angezeigt wird (in Abb. 17 die Masse 37 ($H_3O^+ \cdot H_2O$)), d.h. solange die H_3O^+-Bildungsreaktion in starkem Maße auftritt. Auf Grund dieses Verhaltens wurden die Reaktionen, die zu den Ionen mit den Massenzahlen 33 bis 36 (gestrichelt umrandet) führen, folgendermaßen angenommen:

(a) $O_2^+ + H_2O \longrightarrow [O_2H^+] + OH$

(b) $OH + OH \longrightarrow H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$

Feld $\downarrow$

$[H_2O_2^+] + 1e$

(c) $H_2O^+ + OH \longrightarrow [H_2O^+ \cdot OH] \longrightarrow H_3O^+ + O$

(d) $H_2O^+ + H_2O \longrightarrow [H_2O^+ \cdot H_2O] \longrightarrow H_3O^+ + OH$.

Bei der Reaktion (a) wurde das Reaktionsprodukt der Ionen-Molekül-Reaktion zwischen O_2^+ und H_2O nachgewiesen, während bei Reaktion (b) ein Zwischenprodukt der OH-Rekombination als Ion auftrat. Bei den Reaktionen (c) und (d) wurden Zwischenprodukte von Ionen-Molekül-Reaktionen zwischen H_2O^+ und OH bzw. H_2O gemessen, wobei (d) mit der oben genannten Gl.(5) identisch ist. Die geringe Häufigkeit der O_2H^+-Ionen im Vergleich zur Häufigkeit von O_2^+ ergibt sich aus der geringen Affinität, die ein O_2^+-Ion infolge seiner Elektronenkonfiguration (siehe auch S.68) gegenüber einem H-Atom besitzt. Dagegen sollte die geringe Häufigkeit der Massen 34, 35 und 36 durch die kurze Lebensdauer der Zwischenprodukte bedingt sein. Ionen, wie sie bei (c) und (d) nachgewiesen wurden, werden in der Theorie der Ionen-Molekül-Reaktionen [29] als Zwischen-

zustände angenommen. Durch die hier erhaltenen Meßergebnisse werden daher einerseits die Vorstellungen über Ionen-Molekül-Reaktionen gestützt andererseits werden aber auch die oben angegebenen Deutungen für die im Wasserspektrum aufgetretenen Ionenarten bestätigt.

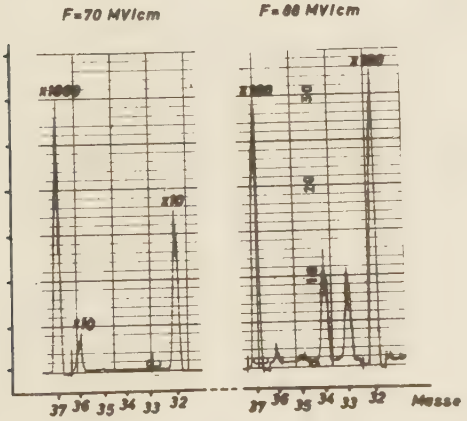


Abb. 17: Ausschnitte aus zwei FE-Massenspektren des Wassers (Pt-Spitze), die bei verschiedener Feldstärke aufgenommen wurden.

Im FE-Massenspektrum des Wassers bei Verwendung von Ir-Spitzen traten die gleichen Ionenarten wie beim System Pt/H_2O auf, so daß die dort angegebenen Deutungen auch für das System Ir/H_2O zutreffend sind. Abb. 18 zeigt den Intensitätsverlauf der gemessenen Linien in Abhängigkeit von der Feldstärke. Der H_2O-Druck betrug $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Torr und die Ir-Spitze war [111]-orientiert. Der Einsatz des Ionenstroms erfolgt bei 51 MV/cm. Wiederum überwiegen bei der Einsatzfeldstärke die Intensitäten der H_3O^+- und der Assoziationsionen. Die Intensitäten der Assoziationsionen zeigen mit zunehmendem Feld den schon bekannten, typischen Verlauf. H_2O^+ und O_2^+ verhalten sich ebenfalls analog zu Pt/H_2O, ebenso wurden nur sehr

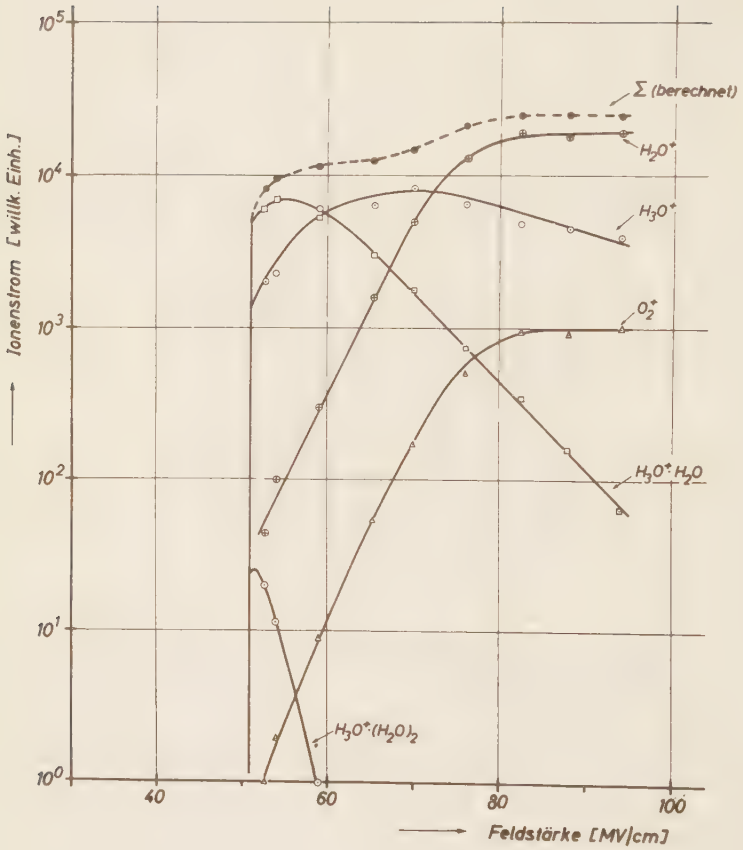


Abb. 18: FE-Massenspektrum des Wassers in Abhängigkeit von der Feldstärke für das System Ir/H_2O, p = $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Torr, Ir [111]-orientiert.

geringe OH^+-Intensitäten und keine Ir-Oxydionen im Spektrum nachgewiesen. Das im Sättigungsgebiet gemessene H_3O^+: O_2^+-Verhältnis beträgt 4 : 1 und stimmt mit dem nach Gl.(5a) erwarteten Wert überein. Mit geringer Intensität wurden ebenso wie bei Pt/H_2O die Massen 33 bis 36 gemessen.

Die weitgehende Übereinstimmung der Spektren bei den Systemen Pt/H_2O und Ir/H_2O ist offenbar auf die große chemische Ähnlichkeit der beiden Metalle zurückzuführen.

Im Falle der Pt- und Ir-Spitzen hat sich die in der Aufgabenstellung genannte Hoffnung erfüllt, die Ionisierung des Wassers ohne komplizierende Abbaueffekte des Spitzenmaterials zu untersuchen, so daß die Elementarreaktionen deutlicher hervortraten und weitgehend aufgeklärt werden konnten. Betrachtet man diese Reaktionen unter dem Gesichtspunkt der Katalyse, so sind es insbesondere die Rekombinationsreaktionen, bei denen mit einem Einfluß des Metalls gerechnet werden kann. Aus weiteren vergleichenden Untersuchungen an anderen Spitzenmaterialien, bei denen ebenso wie bei Pt und Ir keine Abbauprozesse stattfinden, sollten Aussagen über diese katalytischen Einflüsse möglich sein. Damit kann das Feldionisations-Massenspektrometer grundsätzlich zur Untersuchung katalytischer Reaktionen eingesetzt werden, wenn auch die H_3O^+-Bildungsreaktion, die als eine Ionen-Molekül-Reaktion aufzufassen ist, ohne katalytischen Einfluß des Metalls vor sich geht. Dies haben die Messungen an W, Pt und Ir gezeigt.

4. Deutung für den Verlauf des Gesamtionenstromes in Abhängigkeit von der Feldstärke

a). Die auf die Emissionsspitze auftreffenden H_2O-Moleküle im Vergleich zur Gesamtzahl der Ionen

Zur Deutung des Gesamtstromverlaufes ist die Kenntnis der Zahl der auf die Spitze pro Sekunde auftreffenden bzw. sie verlassenden Moleküle erforderlich. Für die Abschätzung dieser Zahl stehen folgende beiden Methoden zur Verfügung:

Für die Zahl der Gasmoleküle, die auf die Oberfläche einer Emissionsspitze vom Radius r beim Druck p_o und bei der Feldstärke F auftreffen, sind von Müller [3] und von Gomer [31] Formeln abgeleitet worden. Der von Müller angegebene Ausdruck lautet:

$$n = \frac{p_o}{\sqrt{2\pi mkT}} \, 4\pi r^2 \cdot \left[1 + \frac{\mu F + \alpha/2 \cdot F^2}{kT} \right] \quad . \qquad (6)$$

Darin bedeuten p_o der Gasdruck in dyn/cm^2, r der Spitzenradius in cm, F die Feldstärke in el.st.E./cm, α und μ die Polarisierbarkeit und das Dipolmoment der betreffenden Gasmoleküle (für H_2O: $\alpha = 1{,}57 \cdot 10^{-24}$ cm^3, $\mu = 1{,}84 \cdot 10^{-18}$ dyn$^{1/2}$cm^2). Der Faktor $p_o/\sqrt{2\pi mkT}$ ist die gaskinetische Trefferzahl pro Sekunde und cm^2; der übrige Teil von Gl. (6) bezieht die gaskinetische Trefferzahl/s·cm^2 auf eine effektive Oberfläche (Kugel mit Spitze im Mittelpunkt) und trägt damit der durch Dipolanziehung und Polarisation im inhomogenen Feld der Spitze vermehrten Trefferzahl Rechnung.+) In Tab. III sind in der vorletzten Spalte die nach Gl.(6) berechneten n_{H_2O}-Werte für die in den Abb. 14, 16 und 18 dargestellten Meßreihen angegeben.

Aus der Gesamtzahl der gemessenen Ionen (n_{Ion}) läßt sich die Zahl der zu ihrer Bildung erforderlichen H_2O-Moleküle ebenfalls bestimmen. Hierbei ist der Verstärkungsfaktor des Multipliers und die Transmission zu berücksichtigen. Diese beiden Werte sind in den drei zur Auswertung herangezogenen Meßreihen für alle aufgetretenen Ionenarten näherungsweise als konstant vorausgesetzt. Die zur Bildung der betreffenden Ionen erforderliche Anzahl von H_2O-Molekülen wurde gemäß den jeweils geltenden Reaktionsgleichungen - z.B. werden zur Bildung eines H_3O^+-Ions zwei H_2O-Moleküle benötigt - bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in der drittletzten Spalte der Tab. III eingetragen. Bei den n_{H_2O}-Werten, die nach den Daten

---

+) Gomer gibt für die Zahl der die Spitze erreichenden Gasmoleküle

$$n = \frac{p_o}{\sqrt{2\pi mkT}} \, 2\pi r^2 \cdot \left[1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu F + \alpha/2 \cdot F^2}{kT} \right]$$

an. Bei der Ableitung wird mit einer Halbkugel als eff. Oberfläche gerechnet, und außerdem ist die thermische Energie der Moleküle 3/2 kT gesetzt, während Müller mit kT, also dem Mittelwert rechnet.

der Abb. 16 und 18 bei den Einsatzfeldstärken ermittelt wurden, sind Korrekturen entsprechend der Deutung in Kap.IV/3 durchgeführt.

Ein Vergleich der beiden auf verschiedene Weise ermittelten n_{H_2O}-Werte zeigt bei Ir/H_2O und Pt/H_2O innerhalb der weiten Fehlergrenzen eine Übereinstimmung. Bei diesen Systemen ist demnach der Ionenstrom durch die Zahl der auftreffenden H_2O-Moleküle begrenzt. Bei W/H_2O ist dagegen der aus der Zahl der Ionen ermittelte n_{H_2O}-Wert für die Einsatzfeldstärke um etwa 1/60 und für 30 MV/cm um etwa 1/20 niedriger. Dieses verschiedene Verhalten bei den jeweiligen Systemen sollte allein durch Unterschiede in der Ionisierungswahrscheinlichkeit bedingt sein. Nach dieser Annahme beträgt demnach die Ionisierungswahrscheinlichkeit oberhalb 50 MV/cm etwa 1, bei 30 MV/cm etwa 1/20 und bei 20 MV/cm etwa 1/60, sofern die jeweilige Einsatzfeldstärke überschritten ist (Tab.III).

Tab.III: Zahl der auf die Emissionsspitzen auftreffenden H_2O-Moleküle (nach Gl.(6)) im Vergleich zur Zahl der ^2H_2O-Moleküle, die sich aus den emittierten Ionen ergibt; bei verschiedenen Feldstärken sowie die aus dem Vergleich sich ergebende Ionisierungswahrscheinlichkeit.

Meßreihe	r [Å]	p_o [Torr]	F [V/cm]	n_{H_2O} [s^{-1}] berechnet aus n_{Ion}	n_{H_2O} [s^{-1}] berechnet aus Gl.(6)	Ionisierungswahrscheinlichkeit
Abb. 14 (W/H_2O)	9800	$2\cdot10^{-4}$	0	-	$1{,}16\cdot10^{10}$	-
			$2\cdot10^{7}$	$7{,}62\cdot10^{8}$	$4{,}68\cdot10^{10}$	~1/60
			$3\cdot10^{7}$	$3{,}53\cdot10^{9}$	$6{,}60\cdot10^{10}$	~1/20
Abb. 16 (Ir/H_2O)	2300	$1{,}4\cdot10^{-4}$	0	-	$4{,}46\cdot10^{8}$	-
			$5{,}1\cdot10^{7}$	$3{,}07\cdot10^{9}$	$4{,}06\cdot10^{9}$	~ 1
			$9{,}5\cdot10^{7}$	$4{,}39\cdot10^{9}$	$6{,}75\cdot10^{9}$	~ 1
Abb. 18 (Pt/H_2O)	1550	$1\cdot10^{-4}$	0	-	$1{,}60\cdot10^{8}$	-
			$6{,}1\cdot10^{7}$	$3{,}85\cdot10^{9}$	$1{,}73\cdot10^{9}$	~1
			$1{,}2\cdot10^{8}$	$3{,}60\cdot10^{9}$	$3{,}48\cdot10^{9}$	~1

Für eine gewisse Unabhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit vom Spitzenmaterial bei den hier untersuchten Systemen spricht der sich ergänzende Verlauf der beiden Kurven in Abb. 9.

b). Abschätzung der H_2O-Schichtdicke für die Systeme W/H_2O, Ir/H_2O und Pt/H_2O

Für W/H_2O wurde von Beckey [12] eine Abschätzung der Schichtdicke auf der Grundlage der experimentell erhaltenen Energiebreite der Linien des Wasserspektrums sowie ihrer konstanten Lage im Spektrum bei Veränderung der Feldstärke durchgeführt. Danach besteht für die Schichtdicke eine obere Grenze, die in der Größenordnung von einigen Å liegt. Eigene analoge Untersuchungen für W/H_2O sowie für Ir/H_2O und Pt/H_2O führten zu dem gleichen Ergebnis.

Die genannte obere Grenze der Schichtdicken ergibt sich aus folgender Überlegung, wobei entsprechend der in Kap. IV/2-3 gegebenen Analyse des Ionenstroms vorausgesetzt ist, daß die Ionen innerhalb einer Adsorptionsschicht und nicht in der Gasphase gebildet werden. Wird beispielsweise eine Schichtdicke d = 100 Å angenommen, so würde ein in diesem Abstand entstandenes Ion gegenüber einem Ion, das wenige Å von der Metalloberfläche entfernt gebildet wurde, nur noch mit einer kinetischen Energie von e(V - F·d) in das Massenspektrometer eintreten (V=Spitzenpotential, F=Feldstärke). Solche Energieunterschiede würden eine deutliche Verbreiterung der Linienprofile verursachen, die jedoch nicht gemessen wurde. Fände die Ionisierung dagegen nur am äusseren Rand der 100 Å-Schicht statt, so sollte, wie aus der weiter unten angegebenen Gl.(7a) folgt, eine Lageänderung der Linien im Spektrum auftreten, wenn man von der Einsatzfeldstärke zu höheren Feldstärken übergeht. Dies wurde ebenfalls nicht beobachtet.

Neben einer oberen Grenze läßt sich auch eine untere Grenze für die Schichtdicke abschätzen. Werden z.B. die Ionen $H_3O^+ \cdot (H_2O)_3$ bzw. auch $H_3O^+(H_2O)_2$ im Spektrum gemessen, so sollten die Schichtdicken entsprechend dem Raumbedarf dieser Ionen mindestens 2-3 H_2O-Moleküldurchmesser betragen. Setzt man den Durchmesser eines H_2O-Moleküls zu 2 Å an, so liegt die untere Grenze der Schichtdicken demnach bei etwa 4-6 Å.

Eine zweite wenn auch von der ersten nicht unabhängige Methode zur Abschätzung der Schichtdicken ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der Ionisierung durch Tunneleffekt die Moleküle nicht beliebig nahe an der Metalloberfläche liegen dürfen, sondern mindestens einen Abstand

$$x_{min} \simeq \frac{I - \varphi}{F} \qquad (7)$$

haben müssen [8,5] (I = Ionisierungsspannung, φ = Austrittspotential des Metalls, F = Feldstärke). Dieser Abstand resultiert aus der notwendigen Bedingung, daß das aus dem Molekül austunnelnde Elektron mindestens bis zum Ferminiveau des Metalls angehoben werden muß, damit es ins Metall eintreten kann. Entsprechend einem Hinweis von Gomer [31] müssen die zu erwartenden Schichtdicken nach erfolgtem Ionenstromeinsatz in der Größe von x_{min} liegen, da für Moleküle, die im Abstand x_{min} und darüber von der Metalloberfläche adsorbiert sind, infolge ihrer großen Verweilzeit auch eine sehr große Ionisierungswahrscheinlichkeit [10] besteht. Das Auftreten großer Ionisierungswahrscheinlichkeiten wurde bei den hier durchgeführten Messungen bestätigt (s. Tab. III). Außerdem wird von Gomer [31] und von Beckey [32] darauf hingewiesen, daß bei Ionisierung innerhalb einer Adsorptionsschicht einerseits die Ionisierungsspannung der adsorbierten Moleküle um den Faktor $1/\varepsilon^2$ herabgesetzt sein sollte und andererseits die Feldstärke innerhalb der Adsorptionsschicht um den Faktor $1/\varepsilon$ kleiner ist als außerhalb der Schicht. Hierbei bedeutet ε die Dielektrizitätskonstante, die für Bedingungen bei hohen Feldstärken angepaßt sein muß. Führt man die genannten Faktoren in Gl. (7) ein, so ergibt sich

$$x'_{min} \simeq \frac{I/\varepsilon^2 - \varphi}{F/\varepsilon} \qquad (7a)$$

Dieser x'_{min}-Wert gilt somit innerhalb von Adsorptionsschichten. Aus der Herabsetzung der Ionisierungsspannung, die stärker

erniedrigt ist als die für die Ionisierung erforderliche Feldstärke, folgt, daß die Ionisierung von Molekülen innerhalb einer Adsorptionsschicht im Vergleich zur Ionisierung von Molekülen in der Gasphase grundsätzlich erleichtert sein sollte, sofern ein x'_{min} innerhalb der Schicht existiert.

Die Anwendung der Gl. (7a) zur Berechnung der H_2O-Schichtdicken setzt die Kenntnis von ε voraus. Leider sind ε-Werte bei Feldstärken der Größenordnung 10^7 bis 10^8V/cm bisher nicht bekannt, und vorhandene Theorien [33] über die Feldstärkeabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten gelten nicht für Wasser. Aus Gl. (7a) läßt sich ε grob abschätzen, wenn man für x'_{min} bei einem geeigneten System einen Wert einsetzt, der sich aus der erstgenannten Abschätzungsmethode ergibt. Geeignet ist das System Pt/H_2O, bei dem bei der vergleichsweise großen Einsatzfeldstärke die oben genannte obere und untere Grenze der Schichtdicke bei etwa 5 Å zusammenrücken sollte. Mit diesem Wert und mit I_{H_2O} = 12,56 eV, φ_{Pt} = 5,32 eV, F = 61 MV/cm ergibt sich ein ε-Wert von 1,27. Im Vergleich zum ε-Wert in der Flüssigkeit erscheint dieser Wert sehr klein. Dies sollte jedoch nicht überraschen, da hier einerseits die Feldstärken außerordentlich hoch sind und andererseits ganz allgemein die Bedingungen in einer Adsorptionsschicht nicht mit denen in einer Flüssigkeit übereinstimmen [34]. Benutzt man den erhaltenen ε-Wert, so ergeben sich aus Gl.(7a) als Schichtdicken jeweils für die Einsatzfeldstärken bei $W/H_2O \simeq$ 21 Å und bei $Ir/H_2O \simeq 7$ Å (φ_W = 4,52 eV, φ_{Ir} = 5,0 eV). Dabei ist in erster Näherung vorausgesetzt, daß ε im Bereich der gemessenen Einsatzfeldstärken konstant ist. Bei Steigerung der Feldstärke über die jeweilige Einsatzfeldstärke hinaus nehmen die Schichtdicken gemäß der Feldstärkeabhängigkeit von Gl.(7a) ab. Beispielsweise sollte die Schichtdicke bei 100 MV/cm für Ir/H_2O und bei 120 MV/cm für Pt/H_2O jeweils auf den halben des oben genannten Wertes abgefallen sein. Dies stimmt damit überein, daß größere Ionen, wie z.B. $H_3O^+ \cdot H_2O$, nicht oder nur noch mit geringer Intensität auftreten (siehe Abb. 16 und 18).

Wenn auch die erhaltenen Schichtdicken nur sehr grobe Näherungswerte sein können, so sollten doch die relativen Unter-

schiede der H_2O-Schichten bei den genannten Systemen richtig wiedergegeben werden.

c). Der sprunghafte Einsatz des Ionenstroms

Sowohl der gegenüber den bisherigen Ergebnissen der Feldionisierung [10,3] unerwartete sprunghafte Einsatz des Ionenstromes als auch das Auftreten unterschiedlicher Einsatzfeldstärkewerte bei den Systemen W/H_2O, Ir/H_2O und Pt/H_2O bedarf einer Deutung.

Die im vorigen Abschnitt aufgestellte Gl. (7a), die die notwendige Bedingung für Ionisierung durch Tunneleffekt innerhalb einer Adsorptionsschicht darstellt, existiert nur in demjenigen Feldstärkebereich, für den $x'_{min} \leq d$ ist (d = Dicke der Adsorptionsschicht). Das bedeutet: Solange für entsprechend kleine Feldstärken noch kein x'_{min}-Wert innerhalb der Adsorptionsschicht existiert, können adsorbierte Moleküle nicht ionisiert werden. Im Falle des Wassers erfolgt, wie bereits mehrfach erwähnt, die Ionisierung im untersuchten Feldstärkebereich nur innerhalb der Adsorptionsschicht. Wenn deshalb bei der Messung die Feldstärke allmählich gesteigert wird, so wird es eine ganz bestimmte, kritische Feldstärke geben, von der ab ein x'_{min}-Wert existiert, der mit der Dicke der H_2O-Schicht übereinstimmt. Von dieser Feldstärke an ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit für im Abstand x'_{min} adsorbierte H_2O-Moleküle erstens durch die große Verweilzeit und zweitens durch die in der Schicht herabgesetzte Ionisierungsspannung so stark erhöht, daß dadurch eine intensive Ionisierung dieser Moleküle eingeleitet wird. Die gebildeten Ionen bzw. Reaktionsprodukte dieser Ionen mit neutralen adsorbierten H_2O-Molekülen werden danach durch Felddesorption aus der Adsorptionsschicht entfernt. Der Ionenstrom kommt im Anschluß an diesen einleitenden Schritt nicht wieder zum Stillstand, weil infolge der Störung des Adsorptionsgleichgewichts durch die Felddesorption laufend H_2O-Moleküle aus dem Gasraum nachgeliefert werden. Nach diesen Vorstellungen erscheint der plötzliche Ionenstromeinsatz verständlich.

Der z.B. in den Abb. 14, 16, 18 senkrecht eingezeichnete Einsatz des Ionenstromes ist, wie in Abb. 12 gezeigt wurde,

zeitabhängig. Ein konstanter Strom, d.h. ein stationäres Gleichgewicht, wird erst nach ca. 60 Sek. erreicht. Eine Deutung der Vorgänge, die zu dieser verhältnismäßig langen Einstellzeit führen, ist gegenwärtig noch nicht befriedigend möglich.

Beim Unterschreiten der Einsatzfeldstärke nach erfolgtem Ionenstromeinsatz sollte der Ionenstrom in kurzer Zeit wieder auf Null absinken. Wie jedoch Abb. 13 zeigt, wurde bei Verringerung der Einsatzfeldstärke um 8,5 % bei W/H_2O eine sehr lange Abklingzeit (> 30 Min.) gemessen. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Bereits in Kap. IV/2 wurde darauf hingewiesen, daß bei Wolfram während der Wasserionisierung ein laufender Abbau des Spitzenmaterials in Form von W-Oxyden erfolgt. Dadurch treten auf der Spitzenoberfläche lokal Rauhigkeiten auf, denen sich die Adsorptionsschicht anpaßt. Außerdem führen die dadurch größeren Lokalfeldstärken zu kleineren lokalen x'_{min}-Werten. Wird deshalb nach der Erzeugung einer aufgerauhten Oberflächenform die Feldstärke (F_{plan}) nur in geringem Maße zurückgeregelt, so werden je nach Größe und Zahl der Rauhigkeiten lokal x'_{min}-Werte innerhalb der Schicht existieren, die eine Fortsetzung der Ionisierung, wenn auch mit geringerer Intensität, ermöglichen. Das erklärt den bei W/H_2O gemessenen Hysterese-Effekt beim Passieren der Einsatzfeldstärke (vergl. Abb. 19). Die Form der rückläufigen Ionenstromkurve ist nicht einheitlich, da die Zeit nach dem ersten Überschreiten der Einsatzfeldstärke verschieden gewählt werden kann, so daß Rauhigkeiten von unterschiedlicher Größe entstehen. Beim System Pt/H_2O, bei dem kein Metallabbau gemessen wurde und bei dem demnach auch keine nennenswerte Änderung der Oberflächenform zu erwarten ist, lag die Abklingzeit in der Größenordnung der Anstiegszeit.

Für das Auftreten der unterschiedlichen Einsatzfeldstärken bei den Systemen W/H_2O, Ir/H_2O und Pt/H_2O sind auf Grund der angenommenen Deutung für den sprunghaften Verlauf des Einsatzstromes zunächst folgende 2 Hypothesen möglich:

1. Mit der Voraussetzung, daß der weiter oben abgeschätzte ε-Wert zwischen $2 \cdot 10^7$ und $6 \cdot 10^7$ V/cm konstant ist, sollte sich vor Beginn der Ionenemission auf der Pt-Oberfläche eine

weniger dicke H_2O-Adsorptionsschicht ausgebildet haben als auf einer W-Oberfläche, da bei Pt/H_2O der Ionenstromeinsatz bei höherer Feldstärke gefunden wurde. Dieses Ergebnis würde bedeuten, daß die H_2O-Schichtdicken, neben anderen Faktoren, vom Grad der Wechselwirkung zwischen Metall und Adsorbens abhängig sind. Eine solche Abhängigkeit wird allgemein vermutet [34]. Im Vergleich zu Wolfram ergibt sich demnach, daß die schwächere Wechselwirkung zwischen Pt und H_2O vorliegen sollte. Die Einsatzfeldstärke beim System Ir/H_2O liegt näher bei derjenigen für Pt/H_2O als bei der für W/H_2O, d.h. die Schichtdicke bei Ir ist gegenüber Pt nicht sehr unterschiedlich. Dies sollte auf Grund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Ir und Pt auch erwartet werden. In Kap. IV/4b sind die Schichtdicken ebenfalls unter der Voraussetzung eines im betrachteten Feldstärkebereich konstanten ε bereits abgeschätzt worden. Setzt man den dort für Pt/H_2O angegebenen Wert gleich 1, so ist die H_2O-Schichtdicke auf einer Ir-Oberfläche 1,4 mal und auf einer W-Oberfläche 4,2 mal größer als bei Pt.

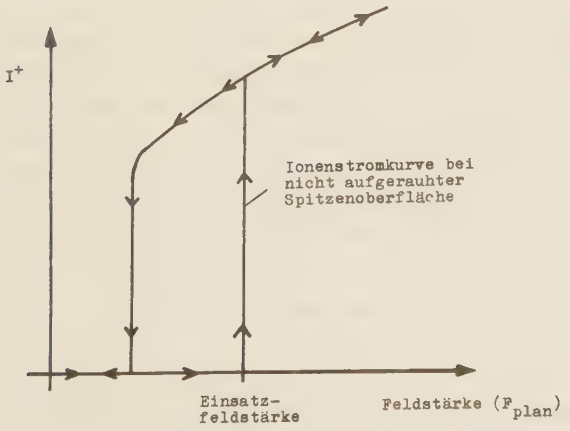


Abb. 19: Etwaiger Verlauf der Hystereseerscheinung bei W/H_2O beim Über- bzw. Unterschreiten der Einsatzfeldstärke.

2. Nimmt man an, daß ε zwischen $2 \cdot 10^7$ und $6 \cdot 10^7$ V/cm nicht konstant, sondern feldstärkeabhängig ist, so werden die Schichtdicken für die untersuchten Systeme weniger unterschiedlich bzw. im Extremfall konstant sein. Bei Annahme konstanter Schichtdicken ist ε bei der Einsatzfeldstärke von W/H_2O um 23 % größer als bei der Einsatzfeldstärke von Pt/H_2O. Unter diesen Bedingungen ergeben sich die verschiedenen Einsatzfeldstärken auf Grund der Unterschiede in den Austrittsarbeiten, und zwar sollte bei niedriger Austrittsarbeit der Ionenstrom bei kleineren Feldstärken einsetzen als bei hoher Austrittsarbeit. Dies stimmt mit den Meßergebnissen überein ($\varphi_W < \varphi_{Ir} < \varphi_{Pt}$).

Eine dritte Hypothese beruht auf der Annahme, daß sich vor dem Ionenstromeinsatz bei Wolfram unter dem Einfluß von H_2O sowie dem Feld lokale Rauhigkeiten ausgebildet haben, während dies bei Pt und Ir geringer oder gar nicht der Fall ist. Die lokalen Einsatzfeldstärken wären dann bei den drei untersuchten Systemen gleich, und die gemessenen unterschiedlichen Feldstärkewerte ergeben sich lediglich durch Unterschiede im Feldfaktor (Grob-Feinfaktor). Folgende Beobachtung steht jedoch nicht mit der genannten Annahme in Einklang: Wenn bei W/H_2O zur Messung der Feldstärkeabhängigkeit des Ionenstroms eine Emissionsspitze verwendet wurde, deren Oberfläche infolge eines voraufgegangenen Versuchs durch Abbauprozesse aufgerauht war, so erfolgte der sprunghafte Ionenstromeinsatz nicht in einem einheitlichen Anstieg, sondern es traten mehrere kleine Sprungstellen auf. Dieses Verhalten wurde nicht beobachtet, wenn die W-Spitze vor der Messung durch Tempern verrundet war.

Eine Entscheidung, welche von den beiden zuerst genannten Hypothesen zutrifft, ist gegenwärtig noch nicht sicher möglich.

Die Ausbildung von mehr als monoatomaren H_2O-Adsorptionsschichten sollte mit der großen Polarisationsenergie des Wassers in Zusammenhang stehen. Auf Grund dieser Energie tritt bei Feldstärkesteigerung in der Nähe der Spitze eine starke Druckerhöhung auf. Der Druck unmittelbar vor der Spitze wird durch folgende Beziehung wiedergegeben [33,12]:

$$p = p_0 \cdot e^{\frac{\mu F + \alpha/2 \cdot F^2}{kT}} \qquad (8)$$

(p_0 Druck in großer Entfernung von der Spitze, $\mu F + \alpha/2 \cdot F^2$ Polarisationsenergie). Die p-Werte können unter den hier vorliegenden Bedingungen leicht die Größe des Sättigungsdrucks erreichen. In Tab. IV sind einige nach Gl. (8) berechnete p-Werte jeweils für die Einsatzfeldstärken und für p_0-Werte, die bei den Messungen vorlagen, angegeben. Bei Pt/H_2O ergibt sich bei einem p_0 von $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Torr fast der Sättigungsdruck (für H_2O : p_s = 17,5 Torr bei Zimmertemperatur). Dagegen liegen die p-Werte für die anderen Systeme und auch für Pt/H_2O bei niedrigeren p_0-Werten noch relativ weit unterhalb des Sättigungsdrucks. Nach der BET-Theorie [35] sollten Adsorptionsschichten bei Drucken in der Nähe des Sättigungsdrucks stark anwachsen.

Tab. IV: Nach Gl. (8) für die Einsatzfeldstärken berechnete H_2O-Drucke p unmittelbar vor der Emissionsspitze; p_0 gemessene H_2O-Drucke.

System	F[V/cm]	p_0[Torr]	p[Torr]	p/p_0
W/H_2O	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}24 \cdot 10^{-3}$	$2{,}12 \cdot 10^1$
Ir/H_2O	$5{,}1 \cdot 10^7$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$4{,}61 \cdot 10^{-1}$	$3{,}29 \cdot 10^3$
Pt/H_2O	$6{,}1 \cdot 10^7$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ $2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}33 \cdot 10^{-2}$ $1{,}55 \cdot 10^{-1}$ 3,88	$1{,}55 \cdot 10^4$

Wie jedoch aus der in Abb. 10 wiedergegebenen Messung hervorgeht, die die Druckunabhängigkeit der Einsatzfeldstärke im Bereich p = $2{,}33 \cdot 10^{-2}$ Torr bis p = 3,88 Torr (entsprechend zu $p_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Torr bis $p_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ Torr) zeigt, ist dies nicht

der Fall. Vielmehr folgt aus Abb. 10, daß die Schichtdicken in diesem Druckbereich genau begrenzt und konstant sind. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, auf die von Gregg [34] in einer Kritik an der BET-Theorie hingewiesen wird, und aus denen ebenfalls eine Begrenzung der Schichtdicken auf Metalloberflächen bei Drucken in der Nähe des Sättigungsdrucks hervorgeht.

Bei welcher Feldstärke die angenommene mehrschichtige Adsorption auf den Metalloberflächen eintritt, kann mit der hier verwendeten Meßmethode nicht entschieden werden. Außerdem wurden keine Untersuchungen darüber durchgeführt, welche Mindestdrücke zur Ausbildung dieser mehr als monoatomaren Adsorption nötig sind.

Auf Grund der vorgeschlagenen Interpretation für den Ionenstromeinsatz können die experimentellen Ergebnisse qualitativ erklärt werden. Es wurde gezeigt, daß Ionisierung innerhalb einer Adsorptionsschicht grundsätzlich erleichtert sein sollte. Diese Art der Feldionenemission wird immer dann auftreten, wenn die Schichtbildung bei Feldstärken erfolgt, die zur Ionisierung der Moleküle aus der Gasphase noch nicht ausreichen.

5. Nachweis negativer Ionen und Diskussion des Bildungsmechanismus der H_3O^+-Ionen

Von Beckey ist vorgeschlagen worden, die Vorgänge bei der Feldionisierung des Wassers als einen Dissoziations-Feldeffekt aufzufassen [13]. Grundlage dieser Deutung ist eine Theorie von Onsager [16], wonach der Dissoziationsgrad und die Dissoziationsgeschwindigkeit in schwachen Elektrolyten durch ein äußeres elektrisches Feld vergrößert wird. Überträgt man dieses Ergebnis auf die auf einer Emissionsspitze befindliche Wasser-Adsorptionsschicht, so sollte bei Einwirken eines äußeren Feldes eine Ionisation unter Aufspaltung der Moleküle gemäß der Gleichung

$$2\,H_2O \xrightarrow{\text{Feld}} H_3O^+ + OH^- \qquad (9)$$

erfolgen, wobei die Ionenemission erst dann einsetzen kann, wenn die durch das äußere Feld auf die Ionen ausgeübte Kraft gleich oder größer als die Bindungsenergie der Ionen ist. Demnach sollten die bei den Systemen W/H_2O, Ir/H_2O und Pt/H_2O gemessenen Einsatzfeldstärken die Unterschiede in den Bindungsenergien von H_3O^+ auf den betreffenden Metallen wiedergeben. Entsprechend den in Kap. IV/1 genannten Meßwerten wäre die Bindungsenergie von H_3O^+ auf W kleiner als auf Pt bzw. Ir. Aus dem Vergleich der Sauerstoffaffinitäten für Pt und W sollte jedoch eher ein umgekehrtes Verhalten folgen. Es wurde deshalb versucht, die nach der Felddissoziation zu erwartenden OH^--Ionen massenspektrometrisch nachzuweisen.

Das Massenspektrometer wurde für diesen Zweck auf Emission und Nachweis negativer Ionen umgeschaltet. Da bei negativer Spitze und Feldstärken von einigen 10^7V/cm schon eine merkliche Elektronenemission auftrat, konnten die Messungen nur am System W/H_2O durchgeführt werden, bei welchem die Einsatzfeldstärke am niedrigsten war. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Elektronenemission bei W-Spitzen und bei einer Feldstärke von 20 MV/cm etwa 10^{-9}A beträgt.

Im einzelnen wurden die Versuche folgendermaßen durchgeführt: Bei einem H_2O-Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr in der Ionenquelle wurde zunächst die Ionenentstehungsspannung für den Einsatz der Emission positiver Ionen ermittelt. Danach erfolgte innerhalb weniger Minuten die Umpolung der Spannungen für Emission negativer Teilchen sowie die Umkehr der Magnetfeldrichtung. Während der Messung wurde mehrfach das Elektronenbild auf dem beweglichen Leuchtschirm kontrolliert, um sicherzustellen, daß die W-Spitze nicht durch Kathodenzerstäubung zerstört war. Der Multiplier war von vornherein so gepolt, daß eine Umschaltung beim Übergang von positiven auf negative Ionen nicht erforderlich war.

Obwohl bei negativer Spitze die gleiche Ionenentstehungsspannung eingestellt wurde wie bei positiver Spitze, waren keine OH^--Ionen nachweisbar. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt und hatten alle das gleiche negative Ergebnis. Das spricht dafür, daß die H_3O^+-Bildung nicht nach Gl. (9) erfolgt.

Wie schon in Kap. I/2 erwähnt, fand Beckey [12], daß bei der Feldionisierung von Molekülen, die in ihrer Elektronenhülle ausschließlich gepaarte Elektronen enthalten, in Anwesenheit von H_2O zusätzlich zu den Molekülionen noch Hydridionen im FE-Massenspektrum auftreten. Dieses Ergebnis konnte durch eigene Untersuchungen bestätigt werden; beispielsweise wurde im CO_2-Spektrum neben CO_2^+ auch CO_2H^+ nachgewiesen (siehe Tab. I). Beckey begründet die Hydridionenbildung wie folgt: Wird ein Molekül, das nur gepaarte Elektronen enthält, ionisiert, so besitzt das gebildete Ion eine halogenähnliche Elektronenkonfiguration. Erfolgt diese Ionisierung in der Nachbarschaft eines auf der Emissionsspitze adsorbierten H_2O-Moleküls, was unter bestimmten Feldstärkebedingungen der Fall ist, so wird mit großer Wahrscheinlichkeit eine Ionen-Molekül-Reaktion vom Typ

$$X^+ + H_2O \longrightarrow XH^+ + OH \qquad (10)$$

stattfinden[+]. D.h. durch die Anlagerung eines H-Atoms kann das X^+-Ion seine freie Valenz absättigen und gelangt im XH^+ wieder zu einer Edelgaskonfiguration.

Derartige Reaktionen werden natürlich erst recht bei der Ionisierung von H_2O, das ebenfalls ausschließlich gepaarte Elektronen enthält, erwartet werden können, da die Ionisierung im gemessenen Feldstärkebereich nur innerhalb einer Adsorptionsschicht abläuft. Es ist deshalb anzunehmen, daß die H_3O^+-Ionen gemäß Gl. (10) in zwei Schritten entstehen:

$$H_2O_{ads} \xrightarrow{\text{Feld}} H_2O^+_{ads} + 1e \qquad (11a)$$

$$H_2O^+_{ads} + H_2O_{ads} \longrightarrow H_3O^+ + OH_{ads}\,.^{++)} \qquad (11b)$$

[+] Solche Ionen-Molekül-Reaktionen treten auch in einer Elektronenstoß-Ionenquelle auf, jedoch mit viel geringerer Häufigkeit, da es sich dort um Reaktionen in der Gasphase bei niedrigen Drucken handelt.

[++] Diese Reaktionsgleichung ist von Beckey [12] früher angenommen worden.

Es wäre denkbar, daß ein Teil der bei der H_2O^+-Bildung austunnelnden Elektronen von den nach Gl. (11b) entstandenen OH-Radikalen eingefangen werden, die damit ihrerseits eine Edelgaskonfiguration erreichen. Diese OH^--Ionen wären nicht nachweisbar, da sie an der positiven Spitze neutralisiert würden. Im Falle der negativen Spitze ist die Ionisierung gemäß Gl. (11a) nicht möglich, so daß weder neutrale noch geladene OH-Radikale auftreten können. Bei Annahme eines Dissoziations-Feldeffektes hätten jedoch unabhängig von der Feldrichtung OH^--Ionen nachweisbar sein müssen.

Für die H_3O^+-Bildung nach Gl. (11) sprechen auch, wie schon auf S. 51 und 53 erwähnt, die bei den Systemen Pt/H_2O und Ir/H_2O erhaltenen Meßergebnisse. Oberhalb 100 MV/cm (Pt/H_2O) war die H_2O^+-Intensität größer als diejenige von H_3O^+. Nach der Felddissoziation hätte aber die H_3O^+-Intensität um so größer sein müssen je größer die Feldstärke ist.

Die erhaltenen Meßergebnisse zeigen, daß der grundsätzlich für Flüssigkeiten (schwache Elektrolyte) bestehende und dort auch experimentell bestätigte Dissoziations-Feldeffekt offenbar nicht auf die hier untersuchten Adsorptionsschichten angewendet werden darf.

V. Zusammenfassung

Für Untersuchungen der Feldemission positiver Ionen wurde nach einem Grundgedanken von M. Drechsler und in Zusammenarbeit mit ihm ein Feldionisations-Massenspektrometer entwickelt. Das an sehr feinen Metallspitzen (Spitzenradius $\simeq 10^{-5}$cm) durch Feldstärken der Größe 10^7 - 10^8 V/cm entstehende, stark divergente Ionenbündel wurde in der Feldemissions-Ionenquelle durch eine Rohrlinsenanordnung fokussiert. Die optimal erzielte Transmission betrug $7{,}7 \cdot 10^{-4}$. In den Strahlengang konnte ein Leuchtschirm geklappt werden, auf dem bei entsprechender Polarität der Spannungen ein Feldelektronenbild beobachtbar war. Somit konnten Aussagen über den Reinheitsgrad und die kristallographische Orientierung der Emissionsspitze gemacht werden.

Die Messung des Ionenstroms erfolgte über einen Sekundärelektronenvervielfacher. Zur Eichung konnte der Ionenstrom auch an einem Faradaykäfig direkt gemessen werden.

Der Gasdruck in der Ionenquelle wurde zur Vermeidung von Störeffekten mit einem Membran-Mikromanometer gemessen.

Die Untersuchungen wurden an den Systemen W/H_2O, Ir/H_2O und Pt/H_2O durchgeführt. Die Ionenströme setzten oberhalb einer Grenzfeldstärke sprunghaft ein, die für W/H_2O bei 20 MV/cm, für Ir/H_2O bei 51 MV/cm und für Pt/H_2O bei 61 MV/cm liegt. Auf Grund der in den Spektren erhaltenen Ionenarten ergab sich, daß die Ionisierung des Wassers im gemessenen Feldstärkebereich innerhalb einer mehr als monoatomaren H_2O-Adsorptionsschicht erfolgt. Es wurde gezeigt, daß der sprunghafte Ionenstromeinsatz durch die Existenz einer für den Tunneleffekt notwendigen Abstandsbedingung ($x'_{min} \simeq (I/\varepsilon^2 - \varphi)/F/\varepsilon$) bedingt sein sollte. Für das Auftreten unterschiedlicher Einsatzfeldstärken bei den untersuchten Systemen sind zwei Hypothesen möglich: 1. Wird das in der Abstandsbedingung enthaltene ε(DK) im Bereich der gemessenen Einsatzfeldstärken als konstant vorausgesetzt, dann ergeben sich unterschiedliche H_2O-Schichtdicken (d): $d_W > d_{Ir} > d_{Pt}$. 2. Setzt man ε im betrachteten Bereich feldstärkeabhängig an, so ist im Extremfall mit konstanten H_2O-Schichten auf W, Ir und Pt zu rechnen,

und die unterschiedlichen Einsatzfeldstärken beruhen auf Unterschieden in den Austrittsarbeiten ($F_W < F_{Ir} < F_{Pt}$ entsprechend $\varphi_W < \varphi_{Ir} < \varphi_{Pt}$).

Der sprunghafte Einsatzstrom ist zeitabhängig. Ein bei W/H_2O aufgetretener Hysterese-Effekt sollte durch Abbauprozesse des Spitzenmaterials verursacht sein.

Beim System W/H_2O wurden die Ionen $H_3O^+(H_2O)_n$, n = 0, 1, 2, 3 sowie WO_3-Ionen, Polymere des WO_3 nebst deren Wasseraddukten und Ionen der Suboxyde WO_2 und WO in verschiedenen Ionisierungsstufen nachgewiesen. Damit konnte der von Müller und Mulson entdeckte sogenannte "Wasserätzeffekt" direkt gemessen werden.

Bei den Systemen Ir/H_2O und Pt/H_2O wurden $H_3O^+(H_2O)_n$, n = 0, 1, 2 sowie bei höheren Feldstärken H_2O^+- und O_2^+-Ionen nachgewiesen. Dagegen traten keine Metalloxydionen in den Spektren auf. Im Verlauf der Spektren bei Pt-Spitzen mit [001]-Orientierung und [111]-Orientierung zeigte sich kein Unterschied.

Die H_3O^+-Ionen sollten durch eine Ionen-Molekül-Reaktion zwischen primär entstandenen H_2O^+-Ionen und neutralen adsorbierten H_2O-Molekülen gebildet werden. Die bei dieser Reaktion gleichzeitig gebildeten neutralen OH-Radikale rekombinieren innerhalb der Adsorptionsschicht. Im Falle von W-Spitzen reagiert der dabei neben H_2O entstehende naszierende Sauerstoff sofort unter W-Oxydbildung weiter, während bei Pt und Ir neben H_2O O_2 entsteht. Bei Pt/H_2O und Ir/H_2O konnten Zwischenprodukte sowohl der OH-Rekombination als auch der H_3O^+-Bildungsreaktion nachgewiesen werden (z.B. $H_2O^+ \cdot H_2O$, das nach der Theorie der Ionen-Molekül-Reaktionen als Zwischenprodukt auftreten sollte). Während bei der H_3O^+-Bildungsreaktion katalytische Einflüsse der Metalloberfläche auszuschließen sind, können bei den Rekombinationsreaktionen derartige Einflüsse bestehen.

Nach Beckey sollten die H_3O^+-Ionen durch einen Dissoziations-Feldeffekt entstehen. Die nach dieser Deutung zu erwartenden OH^--Ionen konnten jedoch in entsprechend durchgeführten Versuchen nicht nachgewiesen werden.

VI. Literaturverzeichnis

[1] Müller, E.W.: Ergebn. exakt. Naturw. 27, 290 (1953)

[2] Good, R.H. u. E.W. Müller: Handb. Physik 21 (1956),S.176

[3] Müller, E.W.: Adv. Electr. and Electron Phys. 23, 83 (1960)

[4] Gomer, R.: J. Chem. Phys. 31, 341 (1959)

[5] Müller, E.W.: Z. Naturforsch. 11a, 88 (1956)

[6] Inghram, M.G. u. R. Gomer: J. Chem. Phys. 22, 1279 (1954)

[7] " " J. Amer. Chem. Soc. 77, 500 (1955)

[8] Inghram, M.G. u. R. Gomer: Z. Naturforsch. 10a, 863 (1955)

[9] Drechsler, M.: Patentschrift Nr. 954 105 (2.7.1954)

[10] Müller, E.W. u. K. Bahadur: Phys. Rev. 102, 624 (1956)

[11] Beckey, H.D.: Naturw. 45, 259 (1958)

[12] " Z. Naturforsch. 14a, 712 (1959)

[13] " Z. " 15a, 822 (1960)

[14] " u. D. Schütte: Z. Instr. 68, 302 (1960)

[15] Beckey, H.D.: Z. Naturforsch. 16a, 505 (1961)

[16] Onsager, L.: J. Chem. Phys. 2, 599 (1934)

[17] Müller, E.W. u. J.F. Mulson: 6. u. 7. Feldemissionssymposium, Washington 1959, McMinnville 1960

[18] Rusterholz, A.: Birkhäuser Verlag, Basel (1950), S. 120, S. 133

[19] Nicoll, F.H.: Proc. Phys. Soc. London, 50, 888 (1938)

[20] Hutter, R.G.E.: J. Appl. Phys. 16, 678 (1945)

[21] Allen, J.S.: Rev. Sci. Instr. 18, 739 (1947)

[22] Comes, F.J.: Dissertation, Mainz (1957)

[23] Ewald, H. u. H. Hintenberger: Meth. u. Anwendg. d. Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, (1953), S. 138

[24] Drechsler, M. u. E. Henkel: Z. angew. Phys. 6, 341 (1954)

[25] Redhead, P.A. u. E.V. Kornelsen: Vakuum-Techn. 10, 31 (1961)

[26] Wicke, E., M. Eigen u. Th. Ackermann: Z. phys. Chem. N.F. 1, 340 (1954)

[27] Maricic, S. u. A. Smith: J. Chem. Soc. London 886 (1958)

[28] Schwarzmann, E. u. O. Glemser: Z. anorg. allg. Chem. 312, 45 (1961)

[29] Franklin, J.L., F.H. Field u. F.W. Lampe in Waldron, J.D.: Adv. in Mass Spectrometry, Pergamon Press, London (1959) S. 308

[30] De Maria, G., R.P. Burns, J. Drowart u. M.G. Inghram: J. Chem. Phys. 32, 1373 (1960)

[31] Gomer, R.: Field Emission and Field Ionization, Havard Univ. Press (1961) S. 73, S. 82

[32] Beckey, H.D.: Private Mitteilung

[33] Böttcher, C.J.F.: Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publishing Comp. Amsterdam, (1952) S. 198

[34] Gregg, S.J.: Oberflächenchemie fester Stoffe, Verlag Technik, Berlin (1958) S. 97, S. 24

[35] Brunauer, S., P.H. Emmet u. E. Teller: J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)

[36] Müller, E.W.: Naturw. 29, 533 (1941)

[37] Vanselow, R. in M. Drechsler u. G. Pankow: Proc. 3. Int. Conf. Electron Microscopy, London 1954/56 S. 405

[38] Müller, E.W.: Phys. Rev. 102, 618 (1956)

[39] Liepack, H.: Dissertation, TU Berlin (1960)

[40] Drechsler, M., G. Pankow u. R. Vanselow: Z. phys. Chem. N.F. 4, 249 (1955)

[41] Drechsler, M.: Z. Elektrochem. 61, 48 (1957)

[42] Stranski, I.N. u. R. Kaischew: Z. Krist. 78, 373 (1931)

[43] Stranski, I.N.: Disc. Farad. Soc. 5, 13 (1949)

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, in der von Dr. M. Drechsler geleiteten Feldemissions-Gruppe durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich besonders herzlich Herrn Prof. Dr. I. N. S t r a n s k i für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für ihre Förderung danken.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. R. B r i l l und Herrn Prof. Dr. G. B o r r m a n n für die der Arbeit gewährte Unterstützung.

Herrn Dr. M. D r e c h s l e r gilt mein Dank in zweifacher Hinsicht: Einmal für seine Bemühungen und Anregungen, durch die die Durchführung des Forschungsvorhabens ermöglicht wurde und zum anderen für wertvolle Hinweise bei der Diskussion.

Außerdem möchte ich besonders Herrn R. V a n s e l o w für seine Mithilfe bei einigen Messungen sowie für wertvolle Anregungen danken.

Dem Fritz-Haber-Institut, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den ERP-Dienststellen der Stadt Berlin danke ich für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Lebenslauf

Am 26. Juli 1930 wurde ich als Sohn des Knappschafts-inspektors August Schmidt und seiner Ehefrau Anna Schmidt, geb. Poloczek, in Gleiwitz geboren.

Von 1936 bis 1940 besuchte ich die Volksschule II in Gleiwitz und anschließend bis Ende 1944 die Richthofen-Oberschule. 1944/45 mußte ich infolge der Kriegsereignisse meine Schulzeit für etwa ein Jahr unterbrechen. Von Oktober 1945 an besuchte ich die Hegel-Schule in Berlin-Köpenick, wo ich im Sommer 1948 die Reifeprüfung ablegte.

Nach Absolvierung eines halbjährigen Hochschulpraktikums im Kabelwerk Oberschöneweide (ehemals AEG) begann ich im Sommersemester 1949 mit dem Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Im Juni 1953 legte ich die Vorprüfung zur Diplom-Prüfung und im Dezember 1956, nach Anfertigung einer Diplomarbeit mit dem Thema: "Bau und Erprobung eines Massenspektrometers für Untersuchungen an Werkstoffen der Hochvakuumtechnik", die Diplom-Hauptprüfung ab.

Von 1957 bis 1961 habe ich mich mit der Durchführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.